

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 232**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

C23C 22/00 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C09D 5/12 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

C23C 18/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2005 PCT/EP2005/011954**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06050917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 05807819 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.04.2021 EP 1812620**

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

30.11.2021

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)

Trakehner Strasse 3

60487 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es:

KOLBERG, THOMAS;

WALTER, MANFRED y

SCHUBACH, PETER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 373 232 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano, y esta composición

5 El invento se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa, que contiene por lo menos un silano o/y un compuesto afín a éste y por lo menos otros dos componentes.

10 Los procedimientos empleados hasta ahora con la mayor frecuencia para el tratamiento de superficies metálicas, en particular de partes y piezas, una banda (bobina en inglés coil) o segmentos de banda a base de por lo menos un material metálico, o respectivamente para el tratamiento previo de superficies metálicas antes del barnizado de las superficies metálicas, se basan en muchos casos, por un lado, en el empleo de compuestos de cromo (VI) eventualmente en común con diversas sustancias aditivas o, por otro lado, en fosfatos tales como p.ej. fosfatos de zinc, manganeso y níquel, eventualmente en común con diversas sustancias aditivas.

15 A causa de los riesgos toxicológicos y ecológicos, que traen consigo en particular los procedimientos que contienen cromatos o los procedimientos que contienen níquel, ya desde hace muchos años se están buscando alternativas a estos procedimientos en todos los sectores de la técnica de superficies para substratos metálicos, pero a pesar de todo se seguía encontrando siempre que, en el caso de muchos usos, los procedimientos totalmente exentos de cromato o exentos de níquel no satisfacen el 100 % del espectro de rendimiento o no lo satisfacen con la deseada seguridad. Se intenta entonces mantener lo más pequeños que sean posibles los contenidos de cromato o respectivamente los contenidos de níquel y reemplazar lo más que sea posible el Cr⁶⁻ por el Cr³⁻. En particular en la industria del automóvil, p.ej. para el tratamiento previo de carrocerías, se encuentran en empleo antes del barnizado 20 unas fosfataciones de alto valor, que han mantenido a la protección contra la corrosión de los automóviles en un alto nivel de calidad. Para esto se emplean usualmente fosfataciones con zinc, manganeso y níquel. A pesar de los muchos años de investigación y desarrollo, no se ha conseguido para usos de metales múltiples, tales como con frecuencia en el caso de carrocerías, donde en Europa típicamente se tratan previamente en el mismo baño superficies metálicas de acero, de acero zincado y aluminio o respectivamente de aleaciones de aluminio, fosfatar a 25 éstas de modo exento de níquel sin manifiestas restricciones de calidad. Puesto que ahora, sin embargo, los contenidos de níquel, incluso aunque ellos sean comparativamente pequeños, se clasificarán como toxicológicamente peligrosos en un tiempo previsible, se plantea la pregunta de si con otros procedimientos químicos se puede conseguir una protección contra la corrosión del mismo valor.

30 El empleo, p.ej., de silanos/silanoles en composiciones acuosas para la producción de revestimientos protectores contra la corrosión ricos en siloxanos/polisiloxanos es fundamentalmente conocido. Por motivos de sencillez, en el caso de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos se habla con frecuencia solamente de silanos. Estos revestimientos se han acreditado, pero los procedimientos para el revestimiento con una composición acuosa que contiene predominantemente silano, junto a uno o varios disolvente(s), son en parte difíciles de aplicar. No siempre se forman estos revestimientos con sobresalientes propiedades. Además, puede haber en este caso problemas para 35 poder caracterizar de un modo suficiente unos revestimientos de silanos transparentes muy delgados sobre el substrato metálico así como sus sitios defectuosos a simple vista o con medios ópticos auxiliares. La protección contra la corrosión y la adhesión a los barnices de los revestimientos ricos en siloxanos o/y polisiloxanos que se forman son con frecuencia, pero no siempre, altas, y en parte, también en el caso de una apropiada aplicación para usos determinados, no son suficientemente altas. Se necesitan otros procedimientos mediando empleo de por lo 40 menos un silano, que tengan una alta seguridad de procedimiento y una alta calidad de los revestimientos producidos con éste, en particular en lo que se refiere a la estabilidad frente a la corrosión y la adhesión a los barnices.

45 En el caso de la estructuración de composiciones acuosas que contienen silanos se ha acreditado además de esto una cantidad añadida pequeña o respectivamente grande de por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto formado por monómeros, oligómeros y polímeros orgánicos. En el caso de tales composiciones, el tipo y la cantidad de la adición de silano tiene en parte una importancia decisiva para el éxito. Sin embargo, usualmente las cantidades añadidas de silano son comparativamente pequeñas para esto - en la mayor parte de los casos solamente hasta de 5 % en peso de todos los contenidos de materiales sólidos - y actúan entonces como un agente de acoplamiento (en inglés "coupling agent"), debiendo predominar el efecto mediador de adhesión, en particular 50 entre un substrato metálico y un barniz y eventualmente entre un pigmento y componentes orgánicos de barnices, pero puede aparecer de modo secundario parcialmente también un pequeño efecto reticulante. Predominantemente, se añaden unas cantidades muy pequeñas de adiciones de silanos a sistemas de resinas endurecibles térmicamente.

55 Las otras dos solicitudes de patente, que se han presentado en el mismo día en la misma oficina de patentes acerca de un objeto similar al del invento, se incluyen expresamente en el presente texto, en particular en lo que se refiere a las composiciones acuosas, las adiciones a las composiciones acuosas, las etapas antes, durante y después del revestimiento, el comportamiento del baño, la formación de las capas, las propiedades de las capas y los efectos determinados, sobre todo en el caso de los Ejemplos de realización y los Ejemplos comparativos. De igual modo, también las solicitudes que fundamentan la prioridad se incluyen expresamente en las solicitudes posteriores.

- 5 A partir del documento de patente europea EP 1 017 880 B1 es conocido emplear una composición acuosa con un aminosilano parcialmente hidrolizado y con un ácido que contiene flúor en la relación de mezcla de 1 : 2 hasta 2 : 1. Este ácido es de manera preferente el ácido fluorotitanico. Los revestimientos producidos con ésta son buenos pero no cumplen las premisas para revestimientos estables frente a la corrosión de alto valor, como en el caso de los revestimientos de fosfatos de valor extraordinariamente alto en la construcción de automóviles, constituidos sobre la base de un fosfato de zinc, manganeso y níquel, en particular para usos de múltiples metales. La publicación no proporciona ninguna indicación de que puede ser ventajosa una combinación de varios ácidos.
- 10 El documento de solicitud de patente británica GB 1528715 A1 enseña unas composiciones de revestimiento constituidas sobre la base de (i) una resina de poli(vinilbutiral), (ii) un silano con funciones orgánicas, (iii) un compuesto de boro o un polifosfato y (iv) ácido fosfórico. El documento de solicitud de patente europea 1 433 878 A1 describe unas composiciones para el revestimiento por conversión química sobre la base de zirconio/titanio/hafnio, flúor y un compuesto epoxídico soluble en agua, que contiene un grupo isocianato o/y de melamina.
- 15 Subsistía por lo tanto la misión de proponer unas composiciones acuosas, cuyos revestimientos tengan una composición química favorable para el medio ambiente y garanticen una alta estabilidad frente a la corrosión, que sean apropiados también en usos de múltiples metales, en los cuales se tratan o tratan previamente en el mismo baño p.ej. superficies metálicas ricas en acero y zinc y eventualmente también superficies metálicas ricas en aluminio. Además, subsistía la misión de proponer unas composiciones acuosas, que sean adecuadas para el revestimiento de carrocerías en la construcción de automóviles.
- 20 Se encontró ahora que una combinación de por lo menos dos fluoruros complejos, en particular de ácido fluorotitanico y de ácido fluorozircónico, hace posible un aumento extraordinario de la calidad del revestimiento.
- 25 Se encontró ahora que no solamente es posible enjuagar unos revestimientos constituidos sobre la base de silanos, recientemente aplicados y todavía no secados a fondo, y por lo tanto todavía no más fuertemente condensados, sino que esta secuencia de procedimientos es incluso ventajosa, puesto que los revestimientos producidos de esta manera y enjuagados tienen en parte, de una manera independiente de la composición química del baño acuoso, incluso una mejor protección contra la corrosión y una mejor adhesión a los barnices. Esto contradice las experiencias anteriores, según las cuales un enjuague de un revestimiento constituido sobre la base de silanos, recientemente aplicado y todavía no más fuertemente secado, conduce con facilidad y con frecuencia a un perjuicio de la calidad de las capas, cuando incluso conduce a una eliminación parcial o aisladamente a la eliminación completa del revestimiento.
- 30 Se encontró ahora también que es posible y ventajoso aplicar, sobre revestimientos constituidos sobre la base de silanos, recientemente aplicados y todavía no secados a fondo y por lo tanto todavía no más fuertemente condensados, que eventualmente habían sido enjuagados en este estado, un barniz, un revestimiento similar a un barniz, un imprimador o un pegamento. La aplicación de tales composiciones sobre películas húmedas basadas en silanos es ventajosa, puesto que los revestimientos producidos y enjuagados de tal manera tienen, en parte de un modo independientemente de la composición química del baño acuoso, incluso una mejor protección contra la corrosión y una mejor adhesión a los barnices.
- 35 El problema planteado por la misión se resuelve con un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, en donde la composición que tiene un pH en el intervalo de 3 a 6, estando compuesta
- 40 a) a base de por lo menos un compuesto a) seleccionado entre silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, teniendo la composición un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano situado en el intervalo de 0,02 a 1 g/l, calculado sobre la base de los correspondientes silanoles,
- 45 b) a base de por lo menos dos compuestos b) seleccionados entre compuestos que contienen titanio, hafnio, zirconio, aluminio o/y boro, teniendo la composición un contenido de compuestos b) situado en el intervalo de 0,1 a 15 g/l, calculado como la suma de los correspondientes metales, conteniendo la composición por lo menos dos fluoruros complejos seleccionados entre los fluoruros complejos de aluminio, boro, titanio, hafnio y zirconio,
- 50 c) a base de por lo menos un tipo de cationes seleccionados entre cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, ytrio, zinc y otros lantánidos o/y a base de por lo menos un correspondiente compuesto, teniendo la composición un contenido de cationes o/y correspondientes compuestos c) que está situado en el intervalo de 0,01 a 6 g/l, y
- f) de agua y, eventualmente
- 55 d) a base de por lo menos un compuesto orgánico seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloques, estando situada la relación referida al peso de los compuestos a) constituidos sobre la base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano calculado sobre la base de los correspondientes silanoles, a los compuestos orgánicos d), calculada como adición de materiales sólidos en la composición, en el intervalo de 1 : 0,05 a 1 : 12, siempre que se añadan compuestos orgánicos d),

e) por lo menos una sustancia que influye sobre el valor del pH

g) a base de por lo menos un disolvente orgánico, y/o

h) hasta un 15% en peso del contenido de sólidos y principios activos de las sustancias a) ad) yf) de otras sustancias que no sean compuestos seleccionados entre silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos,

5 b) no se trata de compuestos seleccionados entre compuestos que contienen titanio, hafnio, zirconio, aluminio o/y boro

c) no se trata de un tipo de cationes seleccionados entre cationes de metales de los grupos secundarios 1º hasta 3º y 5º hasta 8º, inclusive los lantánidos así como cationes del 2º grupo principal del sistema periódico de los elementos o/y

10 no se trata de agua, ni de un compuesto orgánico seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloques, no se trata del valor del pH

sustancias que influyen y no disolventes orgánicos,

y se recubre una mezcla de diferentes materiales metálicos en el mismo baño.

15 El contenido de la solicitud que fundamenta la prioridad acerca de la presente solicitud, DE 102005015575.8, así como el contenido de las otras solicitudes afines que fundamentan la prioridad, DE 102005015573.1, DE 102005015576.6 y US N° de serie 10/985,652 así como el contenido de las solicitudes PCT paralelas, que proceden de las tres solicitudes mencionadas en último lugar, que fundamentan la prioridad, se deben de incluir expresamente en esta solicitud, en particular en lo que se refiere a las diferentes composiciones que allí se mencionan, los diferentes compuestos añadidos, las diferentes etapas del procedimiento, los diferentes revestimientos producidos, los Ejemplos, los Ejemplos comparativos, así como los efectos, las propiedades y los resultados de laboratorio.

20 El concepto de "silano" se usa en este caso para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción y respectivamente derivados, que en este contexto son con frecuencia también mezclas de "silanos". El concepto de "condensar" en el sentido de esta solicitud, designa a todas las formas de la reticulación, de la reticulación ulterior y a las otras reacciones químicas de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. El concepto de "revestimiento" en el sentido de esta solicitud se refiere al revestimiento formado con la composición acuosa, incluyendo la película húmeda, la película secada incipientemente, la película secada a fondo, la película secada a una temperatura elevada y la película reticulada ulteriormente, eventualmente por medios térmicos o/y por irradiación.

25 la composición acuosa conforme al invento puede comprender eventualmente h) hasta un 15 % en peso del contenido de materiales sólidos y de sustancias activas de las sustancias a) hasta d) y f), de otras sustancias adicionales, que pueden ayudar a mejorar las más diferentes propiedades de la composición acuosa o/y del revestimiento, o/y a adaptarse a los requisitos. A estas sustancias pueden pertenecer en particular unos aditivos tales como p.ej. uno o varios biocida(s) o/y agentes antiespumantes o/y por lo menos una sustancia seleccionada entre compuestos exentos de silicio, en cada caso con por lo menos uno de los compuestos que contienen grupos amino, urea o/y ureido, hidróxido(s), carboxilato(s), nitrato(s) y compuestos que contienen fósforo y oxígeno, tales como p.ej. uno o varios fosfato(s). De manera preferida, este concepto abarca, dentro del hasta 15 % en peso del contenido de materiales sólidos y de sustancias activas de las sustancias a) hasta d) y f), otras sustancias, que en lo esencial son solamente uno o varios hidróxido(s), acetato(s) y nitrato(s). De manera especialmente preferida, el contenido de las otras sustancias adicionales está situado en hasta un 12, en hasta un 10, en hasta un 8, en hasta un 6, en hasta un 4 o en hasta un 2 % en peso del contenido de materiales sólidos y de sustancias activas de las sustancias a) hasta d) y f).

La composición acuosa es una solución acuosa, una dispersión acuosa o/y una emulsión acuosa.

30 De manera especialmente preferida, a la composición acuosa se le añade por lo menos un silano o/y por lo menos un correspondiente compuesto con por lo menos un grupo amino, con por lo menos un grupo urea o/y con por lo menos un grupo ureido (grupo imino), puesto que los revestimientos producidos con ellos muestran con frecuencia una más alta adhesión a los barnices o/y una más alta afinidad con respecto a la siguiente capa de barniz. En particular, en el caso de la utilización de por lo menos un silano o/y de por lo menos un correspondiente compuesto con por lo menos uno de tales grupos, hay que prestar atención a que la condensación transcurra eventualmente de modo muy rápido a unos valores del pH situados por debajo de 2. De manera preferida, la proporción de aminosilanos, ureidosilanos o/y silanos con por lo menos un grupo ureido o/y de correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos en la suma de todos los tipos de compuestos seleccionados entre silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos puede haber sido elevada, de manera especialmente preferida puede estar situada por encima de un 20, por encima de un 30 o por encima de un 40 % en peso, calculado como los correspondientes silanoles, de manera muy especialmente preferida por encima de un 50, por encima de un 60, por encima de un 70 o por encima de un 80 % en peso y puede ser eventualmente incluso hasta de un 90, hasta de un 95 o hasta de un 100 % en peso.

De manera preferida, la composición acuosa tiene un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) situado en el intervalo de 0,05 a 1 g/l, calculado sobre la base de los correspondientes silanoles. De manera especialmente preferida, este contenido está situado en el intervalo de 0,08 a 1 g/l. Estos intervalos de contenidos se refieren en particular a composiciones de baños.

- 5 Cuando, sin embargo, se emplea un concentrado, con el fin de producir una correspondiente composición de baño, en particular por dilución con agua y eventualmente por adición de por lo menos una sustancia adicional, se recomienda mantener por ejemplo a un concentrado A con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) separado con respecto de un concentrado B con un contenido de todos o casi todos los demás componentes, y reunir estos componentes tan solo en el baño. En este caso, eventualmente también en cada caso por lo menos un silano, silanol, siloxano o/y polisiloxano puede presentarse también en parte o de modo total en el estado sólido, puede ser añadido en el estado sólido o/y puede ser añadido como una dispersión o solución. El contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el concentrado A está situado de manera preferida en el intervalo de 0,01 a a 1.000 g/l, calculado sobre la base de los correspondientes silanoles. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,02 a 200 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,05 a 120 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 60 g/l. Los intervalos de concentraciones del concentrado A o respectivamente del baño pueden tener sin embargo diferentes puntos centrales de contenidos, dependiendo de la forma de aplicación.

- De manera especialmente preferida, la composición tiene un contenido de en cada caso por lo menos un silano, silanol, siloxano o/y polisiloxano a) con en cada caso por lo menos un grupo seleccionado entre grupos acrilatos, grupos alquilaminoalquilo, grupos alquilamino, grupos amino, grupos aminoalquilo, grupos de anhídrido de ácido succínico, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos urea, grupos isocianato, grupos metacrilato o/y grupos ureido (grupos imino).

- Los silanos, silanoles, siloxanos o/y polisiloxanos en la composición acuosa, o por lo menos sus compuestos añadidos a la composición acuosa, o por lo menos una parte de ellos, son preferiblemente solubles en agua. Los silanos, en el sentido de esta solicitud, se consideran como solubles en agua, cuando ellos de manera compendiada, a la temperatura ambiente en la composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, tienen una solubilidad en agua de por lo menos 0,05 g/l, de manera preferida de por lo menos 0,1 g/l, de manera especialmente preferida de por lo menos 0,2 g/l o de por lo menos 0,3 g/l. Esto no condiciona que cada uno individualmente de estos silanos debe de tener esta solubilidad mínima, sino que deben conseguir estos valores mínimos en un promedio.

- De manera preferida, en la composición acuosa está contenido por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, seleccionado entre silanos exentos de flúor y los correspondientes silanoles/siloxanos/polisiloxanos, en cada caso a base de por lo menos un aciloxi-silano, un alcoxi-silano, un silano con por lo menos un grupo amino así como un aminoalquil-silano, un silano con por lo menos un grupo de ácido succínico o/y un grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con por lo menos un grupo epoxi tal como un glicidoxi-silano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureido-silano, un vinil-silano o/y por lo menos un silanol o/y por lo menos un siloxano o respectivamente un polisiloxano que tiene una composición químicamente correspondiente a la de los silanos precedentemente mencionados. Ella contiene por lo menos un silano o/y (en cada caso) por lo menos un silanol monómero, dímero, oligómero o/y polímero o/y (en cada caso) por lo menos un siloxano monómero, dímero, oligómero o/y polímero, debiendo en lo sucesivo los oligómeros abarcar en este caso también ya dímeros y trímeros. De manera especialmente preferida, el por lo menos un silano o respectivamente el correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano tiene en cada caso por lo menos un grupo amino, un grupo urea o/y un grupo ureido.

En particular, en este caso está contenido por lo menos un silano o/y por lo menos un correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado entre el conjunto formado por o constituido sobre la base de

- (3,4-epoxi-alquil)-trialcoxi-silano,
 (3,4-epoxi-cicloalquil)alquil-trialcoxi-silano,
 45 (3-acriloxi-alquil)-trialcoxi-silano,
 (3-glicidoxi-alquil)-trialcoxi-silano,
 (3-metacriloxi-alquil)-trialcoxi-silano,
 3-(trialcoxi-silil)-alquil-ácido succínico-silano
 (4-amino-dialquil-alquil)-trialcoxi-silano,
 50 (4-amino-dialquil-alquil)alquil-dialcoxi-silano,
 aminoalquilaminoalquil-trialcoxi-silano,
 aminoalquilaminoalquil-alquil-dialcoxi-silano,
 aminoalquil-trialcoxi-silano,

- bis-(trialcoxi-silil-alquil)amina,
- bis-(trialcoxi-silil)etano,
- (gamma-acriloxi-alquil)-trialcoxi-silano,
- (gamma-amino-alquil)-trialcoxi-silano,
- 5 (gamma-metacriloxi-alquil)-trialcoxi-silano,
- (gamma-trialcoxi-silil-alquil)-dialquilentriamina,
- gamma-ureidoalquil-trialcoxi-silano,
- (N-2-amino-alquil-3-amino-propil)-trialcoxi-silano,
- N-(3-trialcoxi-sililalquil)alquilen-diamina,
- 10 (N-alquilamino-isoalquil)-trialcoxi-silano,
- (N-(aminoalquil)aminoalquil)-alquil-dialcoxi-silano
- (N-beta-(aminoalquil)-gamma-amino-alquil)-trialcoxi-silano
- N-(gamma-trialcoxi-silil-alquil)dialquilentriamina,
- (N-fenil-aminoalquil)-trialcoxi-silano,
- 15 un poli(aminoalquil)-alquil-dialcoxi-silano,
- isocianurato de tris(3-trialcoxi-silil)alquilo,
- ureidoalquil-trialcoxi-silano y
- vinil-triacetoxi-silano.

20 De modo especialmente preferido, está contenido en este caso por lo menos un silano o/y por lo menos un correspondiente silano/siloxano/polisiloxano seleccionado entre el conjunto formado por o constituido sobre la base de

- (3,4-epoxi-butil)-trietoxi-silano,
- (3,4-epoxi-butil)-trimetoxi-silano,
- (3,4-epoxi-ciclohexil)propil-trietoxi-silano,
- 25 (3,4-epoxi-ciclohexil)propil-trimetoxi-silano,
- (3-acriloxi-propil)-trietoxi-silano,
- (3-acriloxi-propil)-trimetoxi-silano,
- (3-amino-propil)-silano-triol,
- (3-glicidoxi-propil)-trietoxi-silano,
- 30 (3-glicidoxi-propil)-trimetoxi-silano,
- (3-metacriloxi-propil)-trietoxi-silano
- (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano
- 3-(trietoxi-silil)propil-ácido succínico-silano,
- aminoetilaminopropil-metil-dietoxi-silano,
- 35 aminoetilaminopropil-metil dimetoxi-silano,
- aminopropil-trialcoxi-silano,
- beta-(3,4-epoxi-ciclohexil)etil-trietoxi-silano,

- beta-(3,4-epoxi-ciclohexil)etil-trimetoxi-silano,
 beta-(3,4-epoxi-ciclohexil)metil-trietoxi-silano,
 beta-(3,4-epoxi-ciclohexil)metil-trimetoxi-silano,
 bis-1,2-(trietoxi-silil)-etano,
 5 bis-1,2-(trimetoxi-silil)-etano,
 bis(trietoxi-silil-propil)amina,
 bis(trimetoxi-silil-propil)amina,
 gamma-(3,4-epoxi-ciclohexil)propil-trietoxi-silano,
 gamma-(3,4-epoxi-ciclohexil)propil-trimetoxi-silano,
 10 gamma-acriloxipropil-trietoxi-silano,
 gamma-acriloxipropil-trimetoxi-silano,
 gamma-aminopropil-trietoxi-silano,
 gamma-aminopropil-trimetoxi-silano,
 gamma-metacriloxipropil-trietoxi-silano,
 15 gamma-metacriloxipropil-trimetoxi-silano,
 gamma-ureidopropil-trialcoxi-silano,
 (N-2-aminoetil-3-amino-propil)-trietoxi-silano,
 (N-2-aminoetil-3-amino-propil)-trimetoxi-silano,
 (N-2-aminometil-3-amino-propil)-trietoxi-silano,
 20 (N-2-aminometil-3-amino-propil)-trimetoxi-silano,
 (N-(3-(trimetoxi-silil)propil)-etilendiamina,
 (N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil)-trietoxi-silano,
 (N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil)-trimetoxi-silano,
 N-(gamma-trietoxi-silil-propil)-dietilentriamina,
 25 N-(gamma-trimetoxi-silil-propil)-dietilentriamina,
 N-(gamma-trietoxi-silil-propil)-dimetilentriamina,
 N-(gamma-trimetoxi-silil-propil)-dimetilentriamina,
 un poli(aminoalquil)-etil-dialcoxi-silano,
 un poli(aminoalquil)metil-dialcoxi-silano,
 30 isocianurato de tris(3-(trietoxi-silil)-propilo),
 isocianurato de tris(3-(trimetoxi-silil)-propilo),
 ureidopropil-trialcoxi-silano y
 vinil-triacetoxi-silano.

35 Eventualmente, en unas variantes de realización individuales, en la composición acuosa está contenido por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano con un grupo que contiene flúor. Dependiendo de la elección del o los compuesto(s) de silanos también se puede ajustar también la hidrofilia/hidrofobia de un modo tendente a una diana.

De manera preferida, en algunas formas de realización de la composición acuosa. se añade por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano por lo menos parcialmente hidrolizado o/y por lo menos parcialmente

condensado. En particular, al entremezclar conjuntamente la composición acuosa, se puede añadir eventualmente en cada caso por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano previamente condensado, ya hidrolizado previamente. Una tal adición es especialmente preferida.

5 En algunas formas de realización, a la composición acuosa se le puede añadir por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano por lo menos amplia- o/y totalmente hidrolizado o/y un silano/silanol/siloxano/polisiloxano por lo menos amplia- o/y totalmente condensado. Un silano no hidrolizado se une en muchas variantes de realización peor a la superficie metálica que un silano/silanol por lo menos parcialmente hidrolizado. Un silano/silanol/siloxano ampliamente hidrolizado y no condensado o solamente poco condensado se une en muchas variantes de realización manifiestamente mejor a la superficie metálica que un silano/silanol/-siloxano/polisiloxano por lo menos parcialmente hidrolizado y ampliamente condensado. Un silanol/siloxano/polisiloxano totalmente hidrolizado y ampliamente condensado muestra en muchas variantes de realización solamente una pequeña tendencia a ser unido químicamente a la superficie metálica.

15 En algunas formas de realización, a la composición acuosa se le puede añadir adicional- o/y alternativamente a silano(s)/silanol(es), por lo menos un siloxano o/y polisiloxano, que no tiene ningún contenido o solamente tiene un contenido muy pequeño - p.ej. menor que 20 o menor que 40 % en peso de la suma de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos - de silanos/silanoles. El siloxano o respectivamente el polisiloxano es de manera preferida de cadena corta y es aplicado preferiblemente mediante un tratamiento con un aparato revestidor de rodillos (en inglés rollcoater). Entonces esto repercute sobre el revestimiento eventualmente por una hidrofilia más fuerte y una más alta protección contra la corrosión de capas desnudas.

20 La composición acuosa tiene por lo menos dos o incluso por lo menos tres compuestos de titanio, hafnio, zirconio, aluminio y boro. En este contexto, estos compuestos pueden diferenciarse en sus cationes o/y en sus aniones. La composición acuosa, en particular la composición del baño, también tiene un cierto contenido de por lo menos dos fluoruros complejos seleccionados entre los fluoruros complejos de titanio, hafnio, zirconio, aluminio y boro. De manera preferida, su diferencia se encuentra no solamente en el tipo del compuesto complejo. De manera preferida, la composición acuosa, en particular la composición del baño, tiene un contenido de compuestos b) seleccionados entre los compuestos de titanio, hafnio, zirconio, aluminio y boro, que está situado en el intervalo de 0,3 a 15 g/l, calculado como la suma de los correspondientes metales. De manera especialmente preferida, este contenido está situado en el intervalo de 0,5 a 5 g/l. Por el contrario, el contenido de compuestos de titanio, hafnio, zirconio, aluminio y boro en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 g/l, calculado como la suma de los correspondientes metales. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 2 a 250 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 3 a 200 g/l, en particular en el intervalo de 5 a 150 g/l. Se prefiere que ella no contenga nada de fosfato de aluminio, nada de sulfato de titanio, nada de nitrato de zirconio o/y nada de cloruro de zirconio.

35 La composición contiene por lo menos dos fluoruros complejos, estando situado el contenido del o los fluoruro(s) complejo(s) en particular en el intervalo de 0,01 a 10 g/l, calculado como la suma de los correspondientes fluoruros metálicos como MeF_6 . De manera preferida, este contenido está situado en el intervalo de 0,03 a 10 g/l, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,06 a 10 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1 a 10 g/l. El fluoruro complejo puede presentarse en particular como MeF_4 o/y como MeF_6 , pero también en otros escalones o respectivamente escalones intermedios. Ventajosamente, en muchas variantes de realización se presentan al mismo tiempo por lo menos un fluoruro complejo de titanio y por lo menos un fluoruro complejo de zirconio. En este caso puede ser ventajoso en muchos casos tener presentes en la composición al mismo tiempo por lo menos un compuesto complejo de MeF_4 y por lo menos un compuesto complejo de MeF_6 , en particular al mismo tiempo un compuesto complejo de TiF_6 y un compuesto complejo de ZrF_4 . En este caso puede ser ventajoso ajustar estas relaciones entre fluoruros complejos ya en el concentrado y transferirlas por esta vía al baño. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 0,05 a 500 g/l, calculado como la suma de los MeF_6 . De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,05 a 300 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,05 a 150 g/l, en particular en el intervalo de 0,05 a 50 g/l.

55 Asombrosamente, los fluoruros complejos individuales, en el caso de su combinación, no influyen negativamente sino que muestran un efecto de refuerzo positivo inesperado. Estas adiciones constituidas sobre la base de un fluoruro complejo actúan manifiestamente de un modo similar o del mismo modo. Cuando se emplea una combinación de fluoruros complejos constituidos sobre la base de titanio y zirconio y no solamente un fluoruro complejo constituido solamente a base de titanio o solamente a base de zirconio, se establecieron sorprendentemente unos resultados siempre apreciablemente mejores que en el caso de una adición individual tomada entre estas adiciones. Sobre la superficie se deposita un fluoruro complejo constituido sobre la base de titanio o respectivamente de zirconio presumiblemente en forma de un óxido o/y hidróxido.

60 Se comprobó ahora de un modo sorprendente que un buen tratamiento de múltiples metales con una única composición acuosa es posible tan solo cuando se había empleado un fluoruro complejo y que un muy buen tratamiento con múltiples metales con una única composición acuosa es posible tan solo cuando se utilizan por lo

menos dos diferentes fluoruros complejos, tales como p.ej. los constituidos sobre la base de titanio y de zirconio. Los fluoruros complejos empleados individualmente jamás mostraron en el caso de los más diferentes ensayos unos resultados que fuesen igualmente buenos que los obtenidos para la combinación de estos fluoruros complejos, independientemente de cuáles adiciones se hubieron añadido además de ello.

- 5 Adicionalmente a éste se puede añadir también un compuesto de titanio, hafnio, zirconio, aluminio o/y boro de otro tipo distinto, por ejemplo por lo menos un hidroxicarbonato o/y por lo menos otro compuesto soluble en agua o débilmente soluble en agua, tal como p.ej. por lo menos un nitrato o/y por lo menos un carboxilato.

No obstante, se ha comprobado ahora que una adición de hexafluoruro de silicio como el único fluoruro complejo añadido a una composición acuosa repercute de manera distinta, en parte manifiestamente peor que las adiciones de otros fluoruros complejos.

De manera preferida, como cationes o/y correspondientes compuestos c) se utilizan solamente unos tipos de cationes o respectivamente de correspondientes compuestos, que se seleccionan entre el conjunto formado por calcio, itrio, lantano, cerio, niobio, tántalo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, y cobre, de manera especialmente preferida entre el conjunto formado por calcio, itrio, lantano, cerio, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, y cobre, si se prescinde de unos contenidos trazas.

Por otra parte, se ha mostrado, de manera sorprendente, que unos cationes de hierro y zinc y por lo tanto también la presencia de correspondientes compuestos en el baño, que pueden contribuir de modo multiplicado, precisamente en el caso de composiciones ácidas, a la extracción por disolución de tales iones desde la superficie metálica, no repercuten negativamente en amplios intervalos de contenidos sobre el comportamiento del baño, la formación de las capas y las superficies de las capas.

De manera preferida, la composición acuosa, en particular la composición del baño, tiene un contenido de cationes o/y de correspondientes compuestos c) que está situado en el intervalo de 0,03 a 6 g/l, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,06 a 6 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,1 a 6 g/l. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferible en el intervalo de 1 a 240 g/l calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 2 a 180 g/l, de manera muy especialmente preferido en el intervalo de 3 a 140 g/l, en particular en el intervalo de 5 a 100 g/l.

La composición contiene por lo menos un tipo de cationes, seleccionados entre cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tántalo, itrio, estaño y otros lantánidos o/y por lo menos un correspondiente compuesto. De manera preferida, no todos los cationes, que están contenidos en la composición acuosa, no solamente han sido extraídos por disolución mediante la composición acuosa a partir de la superficie metálica, sino que también han sido añadidos por lo menos parcialmente o incluso ampliamente a la composición acuosa. Por lo tanto, un baño recientemente formulado puede estar exento de determinados cationes o respectivamente compuestos que se liberan o respectivamente resultan tan solo a partir de reacciones con materiales metálicos o respectivamente a partir de reacciones en el baño.

La adición de iones de manganeso o respectivamente de por lo menos un compuesto de manganeso se ha manifestado sorprendentemente como especialmente ventajosa. Aunque evidentemente no se deposita sobre la superficie metálica ningún o casi ningún compuesto de manganeso, esta adición favorece evidentemente a la deposición del silano/silanol/siloxano/polisiloxano y mejora manifiestamente de esta manera las propiedades del revestimiento. Una adición combinada de magnesio y manganeso conduce en parte a unos revestimientos mejorados más aún. Por el contrario, una adición de solamente 0,02 g/l de iones de cobre no se ha manifestado todavía como poseedora de una influencia significativa. El caso de un contenido más alto de iones de calcio, hay que prestar atención a que no aparezca ninguna desestabilización de un fluoruro complejo mediante una formación de fluoruro de calcio.

Los iones de metales alcalino-térreos o respectivamente los correspondientes compuestos pueden ayudar a reforzar la deposición de compuestos sobre la base de titanio o/y de zirconio, lo cual frecuentemente es ventajoso en particular para la elevación de la estabilidad frente a la corrosión. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 0,1 a 100 g/l, calculado como la suma de los correspondientes compuestos, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,3 a 80 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,6 a 60 g/l, en particular en particular en el intervalo de 0,5 a 30 g/l.

De manera preferida, la composición tiene un contenido de por lo menos un tipo de cationes seleccionados entre los cationes de hierro, cobalto, manganeso, níquel, itrio, y lantánidos o/y de por lo menos un correspondiente compuesto c), situado en particular en el intervalo de 0,03 a 6 g/l, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,06 a 6 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,1 a 6 g/l. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferida en el intervalo

de 1 a 240 g/l, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 2 a 180 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 3 a 140 g/l, en particular en el intervalo de 5 a 100 g/l.

5 De manera preferida, la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un compuesto orgánico d) seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloques, en particular de por lo menos un compuesto sobre la base de acrílo, epóxido o/y uretano. En este caso, de manera adicional o alternativa puede ser preferido emplear también un compuesto orgánico con por lo menos un grupo sililo. En algunas formas de realización es preferido emplear tales compuestos orgánicos con un cierto contenido o con un contenido más alto de grupos OH, de grupos amino, de grupos carboxilato, de grupos isocianato o/y de grupos isocianurato.

10 De manera preferida, la composición tiene un contenido de por lo menos un compuesto orgánico d) seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros de bloques, que está situado en el intervalo de 0,01 a 200 g/l, calculado como una adición de materiales sólidos. De manera especialmente preferida, el contenido está situado en el intervalo de 0,03 a 120 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,06 a 60 g/l, y en particular en el intervalo de 0,1 a 20 g/l. Tales compuestos orgánicos pueden ayudar, en algunas variantes de realización, a uniformizar la formación del revestimiento. Estos compuestos pueden contribuir en el caso de la formación de un revestimiento más compacto, más denso, más resistente químicamente o/y más resistente al agua en comparación con revestimientos constituidos sobre la base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, etc., sin estos compuestos. Dependiendo de la elección del o de los compuesto(s) orgánico(s) también se puede ajustar la hidrofilia/hidrofobia de un modo tendente a una diana. Un revestimiento fuertemente hidrófobo es sin embargo problemático en algunos usos, a causa de la fijación necesaria de barnices particularmente basados en agua. En particular en el caso de barnices en polvo se puede ajustar sin embargo una hidrofobia más fuerte. En el caso de la utilización de una adición de por lo menos un compuesto orgánico puede manifestarse como especialmente ventajosa una combinación con compuestos que tienen una determinada funcionalidad tales como p.ej. compuestos constituidos sobre la base de aminas/diaminas/poliaminas/urea/iminas/diiminas/poliiminas o respectivamente sus derivados, compuestos constituidos sobre la base de isocianatos/isocianuratos/melamina en particular rematados, compuestos con grupos carboxilo o/y hidroxilo, tales como p.ej. carboxilatos, compuestos del tipo de azúcares de cadena más larga, tales como p.ej. un almidón (sintético), una celulosa, sacáridos, alcoholes de cadena larga o/y sus derivados. Dentro de los alcoholes de cadena larga se añaden en particular los que tienen de 4 a 20 átomos de C, tales como un butanodiol, un butilglicol, un butildiglicol, un éter de etilenglicol, tal como un éter monobutílico de etilenglicol, un éter monoetilico de etilenglicol, un éter monometílico de etilenglicol, un éter propílico de etilenglicol, un éter hexílico de etilenglicol, un éter metílico de di(etilenglicol), un éter etílico de di(etilenglicol), un éter butílico de di(etilenglicol), un éter hexílico de di(etilenglicol) o un éter de propilenglicol tales como un éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de di(propilenglicol), un éter monometílico de tri(propilenglicol), un éter monobutílico de propilenglicol, un éter monobutílico de tri(propilenglicol), un éter monobutílico de tri(propilenglicol), un éter monopropílico de propilenglicol, un éter monopropílico de di(propilenglicol), un éter monopropílico de tri(propilenglicol), un éter fenílico de propilenglicol, di(isobutirato) de trimetil-pentanodiol, un poli(tetrahidrofurno) un poliéter-poliol o/y un poliéster-poliol.

La relación referida al peso de los compuestos constituidos sobre la base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano calculados sobre la base de los correspondientes silanoles a los compuestos constituidos sobre la base de polímeros orgánicos calculados como una adición de materiales sólidos en la composición, está situada de manera preferida en el intervalo de 1 : 0,05 a 1 : 3, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 : 0,1 a 1 : 2, muy especialmente preferida en el intervalo de 1 : 0,2 a 1 : 1. En algunas variantes de diseño, esta relación se sitúa preferiblemente en el intervalo de 1 : 0,05 a 1 : 30, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 : 0,1 a 1 : 2, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1 : 0,2 a 1 : 20, en particular en el intervalo de 1 : 0,25 a 1 : 12, en el intervalo de 1 : 0,3 a 1 : 8 o en el intervalo de 1 : 0,35 a 1 : 5.

Se comprobó ahora de un modo sorprendente que una adición, en particular, de un polímero orgánico o/y copolímero orgánico mejora manifiestamente la estabilidad frente a la corrosión, en particular sobre hierro y acero, y en tal caso es especialmente ventajosa para una más alta seguridad de los procesos y unas propiedades constantemente buenas del revestimiento.

50 Como catalizador para la hidrólisis de un silano se puede añadir p.ej. ácido acético. El truncamiento del valor del pH del baño puede efectuarse por ejemplo con una mezcla de amoniaco e hidróxido de amonio, con un hidróxido de metal alcalino o/y con un compuesto constituido sobre la base de una amina, tal como p.ej. monoetanolamina, mientras que el valor del pH del baño se hace disminuir con ácido acético, ácido hidroxiacético o/y ácido nítrico. Tales contenidos pertenecen a las sustancias que influyen sobre el valor del pH. Eventualmente la composición tiene también un cierto contenido de nitrato. De manera preferida, ella tiene un contenido de nitrato situado en el intervalo de 0,01 a 2 g/l, calculado como la suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferida, el contenido está situado en el intervalo de 0,03 a 1,2 g, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,06 a 0,8 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 0,5 g/l. El nitrato puede ayudar a uniformizar la formación del revestimiento en particular sobre acero. El nitrato se puede añadir en particular en forma de un nitrato de metal alcalino, nitrato de amonio, un nitrato de metal pesado, como ácido nítrico o/y como un correspondiente compuesto orgánico. El nitrato puede disminuir la tendencia al enroñamiento en particular en el caso de superficies de hierro y acero. El nitrato puede contribuir adicionalmente a la formación de un revestimiento exento de defectos o/y de un

revestimiento extraordinariamente plano y liso que eventualmente está exento de marcaciones reconocibles ópticamente.

5 Eventualmente, la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un tipo de cationes seleccionados entre iones de metales alcalinos, iones de amonio y correspondientes compuestos, en particular de iones de potasio o/y sodio, o respectivamente de por lo menos un correspondiente compuesto.

10 Eventualmente, la composición tiene un contenido de fluoruro libre situado en el intervalo de 0,001 a 3 g/l, calculado como F^- . De manera preferida el contenido está situado en el intervalo de 0,01 a 1 g/l, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,02 a 0,5 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo hasta de 0,1 g/l. Se determinó, que en muchas variantes de realización es ventajoso tener un pequeño contenido de fluoruro libre en el baño, puesto que el baño entonces puede ser estabilizado en muchas formas de realización. Un contenido demasiado alto de fluoruro libre puede influir negativamente algunas veces sobre el régimen de deposición de cationes. Junto a esto, en muchos casos puede aparecer también un fluoruro no disociado o/y no combinado en forma de un complejo, en particular en el intervalo de 0,001 a 0,3 g/l. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 0,05 a 5 g/l calculado como una suma de los MeF_6 . De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,02 a 3 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,01 a 2 g/l, en particular en el intervalo de 0,005 a 1 g/l. Una tal adición se añade de manera preferida en forma de ácido fluorhídrico o/y de sus sales.

20 Eventualmente, la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un compuesto que contiene fluoruro o/y aniones de fluoruro, calculados como F^- y sin inclusión de fluoruros complejos, en particular de por lo menos un fluoruro de fluoruro(s) de metal(es) alcalino(s), fluoruro de amonio o/y ácido fluorhídrico, de manera preferida situado en el intervalo de 0,001 a 12 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,005 a 8 g/l, en particular en el intervalo de 0,01 a 3 g/l. Los iones de fluoruro o respectivamente los correspondientes compuestos pueden ayudar a controlar o respectivamente regular la deposición de los iones metálicos sobre las superficies metálicas, de manera tal que p.ej. la deposición del por lo menos un compuesto de zirconio se puede aumentar o disminuir en caso necesario. Por el contrario, el contenido de estos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B exento de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 0,1 a 100 g/l, calculado como la suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferida, él está situado en el intervalo de 0,3 a 80 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,6 a 60 g/l en particular en el intervalo de 1 a 30 g/l. De manera preferida, la relación ponderal de la suma de los fluoruros complejos, calculada como la suma de los correspondientes metales a la suma de los fluoruros libres calculados como F^- , es mayor que 1 : 1, de manera especialmente preferida mayor que 3 : 1, de manera muy especialmente preferida mayor que 5 : 1, de manera particularmente preferida mayor que 10 : 1.

35 Las adiciones antes mencionadas actúan por regla general en las composiciones acuosas en el sentido de favorecerlas, al ayudar ellas a mejorar todavía más las buenas propiedades de la composición de base acuosa, constituida a base de los componentes a), b) y del o los disolvente(s). Estas adiciones actúan por regla general del mismo modo, cuando se emplea solamente un compuesto de titanio o solamente un compuesto de zirconio o una combinación de éstos. Sin embargo, se ha mostrado de manera sorprendente que la combinación en cada caso de por lo menos un compuesto de titanio y de por lo menos un compuesto de zirconio, en particular en forma de fluoruros complejos, mejora significativamente las propiedades sobre todo de los revestimientos producidos de esta manera. Las diferentes adiciones actúan por consiguiente de manera asombrosa igual que en un sistema modular y contribuyen esencialmente a la optimización del respectivo revestimiento. Precisamente en el caso de la utilización de una denominada mezcla de múltiples metales, tal como aparece con frecuencia en el caso del tratamiento previo de carrocerías y en el caso del tratamiento o del tratamiento previo de diferentes piezas de pequeño tamaño o piezas de montaje, se ha acreditado mucho la composición acuosa, puesto que la composición con las diferentes adiciones se puede optimizar específicamente para la respectiva mezcla de metales múltiples y sus particularidades y requisitos.

50 En el caso del procedimiento conforme al invento se recubre con el revestimiento acuoso en el mismo baño una mezcla de diferentes materiales metálicos, tal como p.ej. en el caso de carrocerías o en el caso de diferentes piezas pequeñas. En este caso se pueden revestir por ejemplo unos substratos que tienen superficies metálicas seleccionadas entre fundición de hierro, acero, aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio, zinc y aleaciones de zinc en una mezcla arbitraria, simultánea- o/y consecutivamente conforme al invento, pudiendo los substratos estar revestidos por lo menos parcialmente con metales o/y pudiendo consistir por lo menos parcialmente en por lo menos un material metálico.

55 Siempre que no se contenga(n) por lo menos otro componente o/y trazas de otras sustancias, el resto hasta 1.000 g/l se compone de agua o de agua y por lo menos un disolvente orgánico, tal como p.ej. etanol, metanol, isopropanol o respectivamente dimetilformamida (DMF). De manera preferida, el contenido de disolventes orgánicos en la mayor parte de las formas de realización es especialmente bajo o nulo. A causa de la hidrólisis del por lo menos un silano que está contenido, puede aparecer un cierto contenido en particular de etanol o/y metanol. Se prefiere especialmente no añadir ningún disolvente orgánico.

60

De manera preferida, la composición está exenta o esencialmente exenta de todos los tipos de partículas o de partículas con un diámetro medio mayor que 0,02 μm , que eventualmente se podrían añadir, p.ej. constituidas sobre la base de óxidos tales como p.ej. SiO_2 .

5 De manera preferida, la composición es pobre en, está esencialmente exenta de o está totalmente exenta de contenidos más altos o de ciertos contenidos de agentes formadores de la dureza en el agua, tales como p.ej. unos contenidos de calcio situados por encima de 1 g/l. De manera preferida, la composición acuosa está exenta o es pobre en plomo, cadmio, cromato, cobalto, níquel o/y otros metales pesados tóxicos. De manera preferida, tales sustancias no se añaden a propósito, pudiendo sin embargo ser arrastrado por ejemplo a partir de otro baño o/y pudiendo aparecer como impurificación por lo menos un metal pesado extraído por disolución a partir de una superficie metálica. De manera preferida, la composición es pobre en, está esencialmente exenta de o está totalmente exenta de bromuro, cloruro y yoduro, puesto que éstos pueden contribuir en ciertas circunstancias a la corrosión.

10 El espesor de capa de los revestimientos producidos conformes al invento está situado de manera preferida en el intervalo de 0,005 a 0,3 μm , de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,01 a 0,25 μm , de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,02 a 0,2 μm , en muchos casos en aproximadamente 0,04 μm , en aproximadamente 0,06 μm , en aproximadamente 0,08 μm , en aproximadamente 0,1 μm , en aproximadamente 0,12 μm , en aproximadamente 0,14 μm , en aproximadamente 0,16 μm o en aproximadamente 0,18 μm . Los revestimientos que contienen un monómero, oligómero, polímero, copolímero o/y copolímero de bloques orgánico son con frecuencia algo más gruesos que los que están exentos o casi exentos de ellos.

20 De manera preferida, con la composición se forma un revestimiento con un peso de capa que, referido al contenido de titanio o/y de zirconio, está situado en el intervalo de 1 a 200 mg/m^2 , calculado como titanio elemental. De manera especialmente preferida, este peso de capa está situado en el intervalo de 5 a 150 mg/m^2 , de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 8 a 120 g/m^2 , en particularmente en aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100 o aproximadamente 110 mg/m^2 .

30 De manera preferida, con la composición se forma un revestimiento con un peso de capa que, referido solamente a los siloxanos/polisiloxanos, está situado en el intervalo de 0,2 a 1.000 mg/m^2 , calculado como el correspondiente polisiloxano ampliamente condensado a fondo. De manera especialmente preferida, este peso de capa está situado en el intervalo de 2 a 200 mg/m^2 , de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 5 a 150 mg/m^2 , en particular en aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100, aproximadamente 110, aproximadamente 120, aproximadamente 130, o aproximadamente 140 mg/m^2 .

35 El revestimiento producido con la composición acuosa puede ser revestido en caso necesario a continuación con por lo menos un imprimador, un barniz, un pegamento o/y una composición orgánica similar a un barniz, siendo por lo menos uno de estos revestimientos eventualmente endurecido por calentamiento o/y irradiación.

40 Los sustratos metálicos revestidos de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden utilizar en la industria del automóvil, para vehículos de ferrocarril, 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 de los muebles, para la producción de bandas de guía, lámparas, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la producción de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, de elementos previamente montados o unidos, preferiblemente en la industria del automóvil o aeronáutica, para la producción de aparatos o instalaciones, en particular de aparatos domésticos, disposiciones de control, disposiciones de pruebas y ensayos o elementos de construcción.

45 Una adición de manganeso se ha manifestado sorprendentemente como especialmente ventajosa. Aunque evidentemente no se deposita ningún o casi ningún compuesto de manganeso sobre la superficie metálica, la adición favorece fuertemente la deposición de silano/silano/siloxano/polisiloxano sobre la superficie metálica. En el caso de una adición de nitroguanidina se comprobó con sorpresa que el aspecto óptico de las chapas revestidas es muy uniforme, en particular también sobre superficies sensibles tales como superficies de hierro o respectivamente acero tratadas con chorros de arena. Una adición de nitrito ha hecho disminuir manifiestamente de manera inesperada la idoneidad para el enroñamiento de sustratos metálicos. Asombrosamente, se encontró que cada adición con un efecto positivo significativo, que se menciona en esta solicitud, tiene un efecto aditivo para el mejoramiento del revestimiento conforme al invento. Mediante elección de varias adiciones, similarmente a como en un sistema modular, se pueden optimizar aun más las diferentes propiedades, en particular de un sistema de metales múltiples.

55 Se comprobó ahora con sorpresa que un buen tratamiento de metales múltiples con una única composición acuosa es posible tan solo cuando se había empleado un fluoruro complejo, y que un tratamiento muy bueno de metales múltiples con una única composición acuosa es posible tan solo cuando se utilizan por lo menos dos diferentes

fluoruros complejos, tales como p.ej. los constituidos sobre la base de titanio y de zirconio. Los fluoruros complejos empleados individualmente jamás mostraron en el caso de los diferentes ensayos unos resultados que fuesen igual de buenos que para la combinación de estos dos fluoruros complejos, independientemente de cuáles adiciones se hubieron añadido además de esto.

- 5 El hecho de que sea posible un aumento tan fuerte de la calidad de las composiciones acuosas con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, no era previsible. Sin embargo, también partiendo de composiciones acuosas sobre la base de un silano y solamente de un fluoruro complejo sobre la base de titanio o de zirconio (partiendo de los ejemplos comparativos VB 3a y VB 4a) se exhibía también sorprendentemente un manifiesto aumento del nivel de calidad en todos los ensayos.
- 10 Además de esto, fue asombroso el hecho de que en el caso del ensayo de la adhesión a barnices o incluso sobre acero las calificaciones del golpeo con grava tenían unos valores de 1 ó 2: El acero se ha manifestado también como el material más problemático para composiciones acuosas constituidas sobre la base de un silano y de solamente un fluoruro complejo a base de titanio o zirconio, en particular en el caso de la estabilidad frente a la corrosión (véase por ejemplo el VB 2).
- 15 En el caso de aluminio y aleaciones de aluminio es problemático según la experiencia el ensayo CASS, que sin embargo ha resultado manifiestamente mejor que lo esperado con las composiciones conformes al procedimiento.

Ejemplos y Ejemplos comparativos

Los Ejemplos (B) y los Ejemplos comparativos (VB) conformes al invento descritos a continuación deben de explicar con mayor detalle el objeto del invento.

- 20 Las composiciones acuosas de baños se producen en forma de unas mezclas correspondientes a la Tabla 1 mediando utilización de silanos ya hidrolizados previamente. Ellas contienen en cada caso predominantemente un silano y eventualmente también tienen unos pequeños contenidos de por lo menos un silano adicional similar, hablándose también aquí simplificando de silano y no de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, y prolongándose por regla general esta multiplicidad de compuestos, parcialmente de un número más grande de compuestos similares
- 25 también hasta llegar a la formación del revestimiento, de manera tal que también en el revestimiento se presentan con frecuencia varios compuestos similares. La hidrólisis previa, según sea el silano, puede durar también a lo largo de varios días a la temperatura ambiente mediando agitación enérgica, siempre y cuando que los silanos que se hayan de emplear no se presenten ya hidrolizados previamente. Para la hidrólisis previa del silano, este silano es añadido en un exceso al agua y eventualmente es catalizado con ácido acético. Únicamente a causa del ajuste del
- 30 valor del pH se añadió ácido acético solamente en algunas variantes de realización individuales. En algunas variantes de realización el ácido acético ya está contenido como catalizador para la hidrólisis. El etanol resulta durante la hidrólisis, pero no es añadido. La mezcla terminada es empleada en estado recientemente preparado.

- Luego, en cada caso por ensayo por lo menos 3 chapas previamente limpiadas con un agente limpiador alcalino acuoso y con agua industrial así como, después de ello, enjuagadas con agua VE (totalmente desionizada),
- 35 constituidas a base de un acero laminado en frío (CRS), de la aleación de aluminio Al6016 o respectivamente a base de un acero zincado al fuego o zincado electrolíticamente por ambas caras o respectivamente a base de una capa de Galvaneal® (capa de ZnFe sobre acero), son puestas en contacto con el correspondiente líquido de tratamiento previo de la Tabla 1 por ambas caras a 25 °C mediante proyección, inmersión o tratamiento con un aparato revestidor de rodillos. Luego las chapas tratadas de este modo fueron secadas a 90 °C PMT y barnizadas a
- 40 continuación con un barniz de inmersión catódica (con el acrónimo alemán KTL) para automóviles. Después de ello, estas chapas fueron provistas de una estructura de barniz completo para automóviles, usado comercialmente (barniz de relleno, barniz de cubrimiento, barniz transparente, en total, inclusive el KTL, en un espesor de aproximadamente 105 µm del paquete de capas, y se ensayaron en cuanto a su protección contra la corrosión y a su adhesión a los barnices. Las composiciones y las propiedades de los baños de tratamiento así como las propiedades de los
- 45 revestimientos se recopilan en la Tabla 1.

- El silano A con funciones orgánicas es un trialcóxi-silano con funciones amino y tiene un grupo amino por molécula. Éste se presenta, al igual que todos los silanos empleados en la solución acuosa ampliamente o casi totalmente hidrolizado. El silano B con funciones orgánicas tiene cada caso un grupo amino situado en un extremo así como en
- 50 cada caso un grupo ureido por molécula. El silano C sin funciones es un bis-trialcóxi-silano; la correspondiente molécula hidrolizada tiene junto a dos átomos de silicio hasta 6 grupos OH. El polisiloxano D tiene una molécula de cadena relativamente corta con un grupo OH situado en un extremo. Éste repercute sobre el revestimiento en el sentido de hidrofugarlo.

- Los fluoruros complejos de aluminio, silicio, titanio o respectivamente zirconio se emplean ampliamente sobre la base de un compuesto complejo de MeF₆, pero los fluoruros complejos de boro, sin embargo, se emplean
- 55 ampliamente sobre la base de un compuesto complejo de MeF₄. El manganeso se añade como manganeso metálico a la correspondiente solución de fluoruros complejos y se disuelve en ella. Esta solución se puede añadir y mezclar con la composición acuosa. En el caso de que no se utilice ningún fluoruro complejo, se añade nitrato de manganeso. El cobre es añadido en forma de nitrato de cobre-II y el magnesio es añadido como nitrato de

- magnesio. El hierro y el zinc se añaden y mezclan en forma de los correspondientes nitratos. Un nitrato a solas es añadido de manera preferida en forma de nitrato de sodio o de ácido nítrico. El polímero epoxídico A tiene un contenido de grupos OH⁻ y de isocianato y por lo tanto es reticulable químicamente de modo posterior a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C. El polímero epoxídico B tiene también un cierto contenido de grupos OH⁻ y de isocianato y por lo tanto es asimismo reticulable químicamente de modo posterior a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C. El polímero B es más estable que el polímero A en el baño en el caso de las composiciones escogidas. El polímero epoxídico sililado C tiene un pequeño contenido de grupos OH⁻ y de isocianato y por lo tanto también es reticulable químicamente de modo posterior a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C.
- 10 Los silanos contenidos en la composición acuosa - el concentrado o/y el baño - son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros o/y productos de reacción con otros componentes adicionales formados a causa de reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación o/y reacciones de otros tipos. Las reacciones se efectúan sobre todo en la solución, al efectuar la desecación o eventualmente también al efectuar el endurecimiento del revestimiento, en particular a unas temperaturas por encima de 70 °C. Todos los concentrados y baños se
- 15 manifestaron durante una semana como estables y sin modificaciones y sin precipitaciones. No se añadió nada de etanol. Los contenidos de etanol en las composiciones procedían solamente de reacciones químicas.

El valor del pH es ajustado en la mayor parte de los Ejemplos y Ejemplos comparativos, en el caso de la presencia de por lo menos un fluoruro complejo, con amoníaco y, en otros casos, con un ácido. Todos los baños muestran una buena calidad de la solución y casi siempre una buena estabilidad del baño. No hay precipitaciones de ningún tipo

20 en los baños. Después del revestimiento con la solución que contiene silanos, se enjuaga en primer lugar brevemente una vez con agua VE. Después de esto las chapas revestidas se secan a 120 °C en una estufa de desecación durante 5 minutos. El ensayo visual de los revestimientos se puede llevar a cabo significativamente solamente en el caso de los revestimientos sobre acero sobre la base de los colores de interferencia y permite valorar la uniformidad del revestimiento. Los revestimientos sin ningún contenido de fluoruros complejos son muy irregulares. Un revestimiento con un fluoruro complejo de titanio y con un fluoruro complejo de zirconio se ha

25 manifestado de modo sorprendente como claramente más uniforme que si solamente hubiera sido aplicado uno de estos fluoruros complejos. Una adición de nitroguanidina, de nitrato o de nitrito mejora asimismo la uniformidad del revestimiento. Parcialmente se aumenta también el espesor de capas con la concentración de estas sustancias.

30 Tabla 1: Composiciones de baños en g/l, referidas a contenidos de materiales sólidos, en el caso de silanos referidas al peso de los silanos hidrolizados; el contenido restante: es agua y en la mayor parte de los casos una cantidad muy pequeña de etanol; datos de los procesos y propiedades de los revestimientos

ES 2 373 232 T5

Ejemplos / VB	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	VB 5
Silano A con funciones orgánicas:	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	0,1	0,3	0,2	0,1	-	0,2
Silano B con funciones orgánicas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Silano C sin funciones	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,2	-
H ₂ TiF ₆ como Ti	-	-	0,2	-	0,1	0,1	0,5	0,5	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
H ₂ ZrF ₆ como Zr	-	-	-	0,2	0,1	0,5	0,1	0,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3
Ácido acético	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	0,35
Valor del pH	10,5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4,5
Corte de rejilla BMW: calificación																				
Acero	4	3	5	3	2	0	1-2	1	1-2	2	2	1	1	1	2	1	1	1	2	2-3
Zinc sobre acero E	3	4	4	4	2	2	0	0	1	1-2	1	0	1-2	0	2	1	2	0	2	3
Zinc al fuego sobre acero	2	5	4	4	1-2	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	3	2
Al6016	2	3	2	2	1-2	0	1	0	1	1	1	0-1	1	0	1	1	1	0	2	3
Galvaneal®	1	2	1	2	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0-1	0	1	2

ES 2 373 232 T5

Ejemplos / VB	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	VB 5	
10 ciclos de VDA mm de infiltración																					
Acero	8	7	7	4	2	1,5	2,5	1,5	1,5	3	3	1,5	2	1,5	2,5	2	2,5	1,8	3	7	
Zinc E sobre acero	5	5	3	4	1,5	2	1	1	1	2	1,5	1,5	2	1,5	2,5	1,5	2	1	2,5	5	
Zinc al fuego sobre acero	4	5	2,5	3,5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	2	4	
Galvaneal®	2	3	1,5	1,5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	0	0	3	
Golpeo con grava después de una carga con VDA, calificación																					
Acero	5	5	4	4	2-3	1	3	1	1	2-3	2-3	2	1-2	1-2	2	1	2	1-2	3	5	
Zinc E sobre acero	5	5	4	4	2	2-3	1	1	1-2	2	1	1	1-2	1	1-2	1	2	1	2	4	
Zinc al fuego sobre acero	5	5	3	4	2	2	1	1	1	2	1	1	1	0-1	1	0	1	1	1	4	
Galvaneal®	4	4	2	3	2	1	1	0	0	1-2	1	0	0	0	1	0	1	1	1	4	
Ensayo de atomización salina 1.008 h:																					
Acero	7	8	4	3,5	3	2	2,5	2	1,8	2	2,5	2	2	2,5	3	2	2	1,5	2,5	7	
Ensayo CASS mm de infiltración																					
Al60016	6	5	3,5	3,5	3	3	2,5	2,5	2	2,5	3	2,5	2	2	2,5	3	2	2,5	2	6	

Ejemplos / VB	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	VB 6	B 22	B 23	VB 7	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28
Silano A con funciones orgánicas	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 sin funciones	-	-	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	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	0,1	0,3	0,5	0,5	-	0,3	-	-	0,3	-	-	0,3	-	0,3	0,2
Cu	-	-	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	0,3	0,3	-
Polímero epoxídico A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	-
Polímero epoxídico siliado C	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-	-	-	1
Ácido acético	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-
Valor del pH	4	4	4	4	4	4	9	4	4	5	4	4	4	4	4
Corte de rejilla BMW: calificación															
Acero	2	1	1	3	1	1	3	1	0	3	1	0	2	1	0
Zinc E sobre acero	2	1	1	2	1	1	3	0	0	3	0	0	2	1	0
Zinc al fuego sobre acero	1	0	0	0	0	0	4	0	0	3	0	0	1	0	0
Al60016	1	1	1	0	1	1	2	1	1	3	1	1	1	0	0
Galvaneal®	1	1	0	0	1	1	2	0	0	5	0	0	1	0	0

Ejemplos / VB	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	VB 6	B 22	B 23	VB 7	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28
10 ciclos de VDA mm de infiltración															
Acero	2	2	1,5	1,5	2	2	4	2,5	1,5	5	2	2	2,5	1,5	1,5
Zinc E sobre acero	1	1	1	1,5	1,5	1	4	1	1	4	1	<1	2	1	<1
Zinc al fuego sobre acero	1	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	4	<1	<1	1,5	<1	<1
Galvaneal®	<1	<1	<1	<1	0	<1	3	<1	<1	4	<1	<1	1	<1	<1
Golpeo con grava después de una carga con VDA, calificación:															
Acero	2	1	1	1	1	1	4	1	1	4	1-2	1-2	2-3	2	1
Zinc E sobre acero	1-2	1	1	2	1	1	4	1	1	4	1-2	1	2	1-2	1
Zinc al fuego sobre acero	1	1	0-1	1	0	1	4	0	1	5	1	1	1	1	1
Galvaneal®	1	1	1	2	0	1	3	0	1	3	1	1	1	1	1
Ensayo de atomización salina 1.008 h:															
Acero	2	1,5	1	2,5	2,5	1,5	3,5	1	0,5	5	1,5	1,5	2,5	2	1,5
Ensayo CASS mm de infiltración															
Al60016	2	1,5	1,5	1	2,8	2	5	1,5	1,5	6	1,5	1,5	2,5	2	1

Ejemplos / VB	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34	B 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40	B 41	VB 8	B 42	B 43
Silano A con funciones orgánicas	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,2	0,1	0,1	0,6	0,6	0,1	-	-	0,1	-
Silano B con funciones orgánicas	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-
Silano C sin funciones	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polisiloxano D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2
H ₂ TiF ₆ como Ti	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	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	-	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	-	0,2	0,2
Carbonato de Zr	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,2	-	0,2	0,3	0,3	-	0,3	0,3
Polímero B	0,1	0,5	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido acético	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valor del pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Corte de rejilla BMW calificación:																
Acero	-	-	-	-	1	1	-	2	-	-	-	0-1	0-1	-	-	-
Zinc E sobre acero	-	-	-	-	1	1	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Zinc al fuego sobre acero	-	-	-	-	0-1	0-1	-	1	-	-	-	0	0	-	-	-
Al60016	-	-	-	-	1-2	1-2	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	-	1	1	-	0	-	-	-	1	1	-	-	-

Ejemplos / VB	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34	B 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40	B 41	VB 8	B 42	B 43
10 ciclos de VDA mm de infiltración:																
Acero	-	-	-	2	2	2	-	1,5	-	-	-	1,5	1,5	-	-	-
Zinc E sobre acero	-	-	-	1,5	1,5	1,5	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Zinc al fuego sobre acero	-	-	-	1	1	1	-	<1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	1	1	1	-	<1	-	-	-	<1	<1	-	-	-
Golpeo con grava después de una carga con VDA, calificación:																
Acero	-	-	-	1	1	1	-	1-2	-	-	-	0-1	0-1	-	-	-
Zinc E sobre acero	-	-	-	1-2	1-2	1-2	-	1-2	-	-	-	1	1	-	-	-
Zinc al fuego sobre acero	-	-	-	1-2	1-2	1-2	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	1-2	1-2	1-2	-	0-1	-	-	-	1	1	-	-	-
Ensayo de atomización salina 1.008 h:																
Acero	-	-	-	1,5	1,5	1,5	-	2	-	-	-	1	1	-	-	-
Ensayo CASS mm de infiltración																
Al60016	-	-	-	2	2	2	-	2	-	-	-	1,5	1,5	-	-	-

Ejemplos / VB	VB 44	VB 45	VB 9	VB 10	B 46	B 47	B 48	B 49	B 50	B 51	B 52	B 53	B 54	B 55	B 56
Silano A con funciones orgánicas	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
H ₂ TiF ₆ como Ti	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,2	-	0,2	0,2	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	0,12	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrato de Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-
Nitrato de Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-
Mn	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	-	-	-	1
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	1	-	2	2
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
Valor del pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

- Las composiciones de baños se mostraron todas ellas en el corto período de tiempo de empleo como estables y bien aplicables. No hay ninguna precipitación ni ninguna modificación del color. No hay ningunas diferencias en el comportamiento, en la impresión visual y en los resultados de los ensayos entre los diferentes Ejemplos y Ejemplos comparativos, que se puedan atribuir a las condiciones de tratamiento, tales como p.ej. una aplicación por proyección, una inmersión o un tratamiento con un aparato revestidor de rodillos. Las películas resultantes en estos casos son transparentes y casi todas ellas ampliamente uniformes. Ellas no muestran ninguna coloración del revestimiento. La estructura, el brillo y el color de las superficies metálicas aparecen modificadas/os solamente poco por el revestimiento. En el caso de un cierto contenido de fluoruros de titanio o/y zirconio resultan, en particular sobre superficies de acero, unas capas irisadas. La combinación de varios silanos no ha proporcionado hasta ahora ninguna mejoría significativa de la protección contra la corrosión, pero no puede ser excluida. Además de esto, se determinó sobre superficies metálicas ricas en aluminio un cierto contenido de H_3AlF_6 a causa de correspondientes reacciones en la composición acuosa. Sin embargo, la combinación de dos o tres fluoruros complejos en la composición acuosa se ha acreditado de modo extraordinariamente sorprendente.
- El espesor de capa de los revestimientos producidos de esta manera estaba situado - dependiendo también del tipo de la aplicación, que se hizo variar en ensayos separados - en el intervalo de 0,01 a 0,16 μm , en la mayor parte de los casos en el intervalo de 0,02 a 0,12 μm , con frecuencia en hasta 0,08 μm , siendo éste manifiestamente mayor en el caso de la adición de un polímero orgánico.
- Las calificaciones de protección contra la corrosión varían, en el caso del ensayo de corte de rejilla según la norma DIN EN ISO 2409 después de un almacenamiento durante 40 horas en una solución de NaCl al 5 % de modo correspondiente a la especificación de BMW GS 90011, de 0 a 5, reproduciendo 0 los mejores valores. En el caso del ensayo de cambio entre atomización salina y agua condensada durante 10 ciclos de acuerdo con la hoja de pruebas VDA 621-415 con una carga variable por corrosión entre el ensayo de atomización salina, el ensayo de agua condensada y una pausa de desecación, se mide la infiltración por un solo lado a partir de la fisura y se indica en mm, debiendo ser la infiltración lo más pequeña que sea posible. En el ensayo de golpeo con grava de acuerdo con la norma DIN 55996-1 las chapas revestidas a continuación del ensayo de cambio VDA antes mencionado se bombardearon durante 10 ciclos con granalla de acero. El cuadro de daños es caracterizado con unos valores característicos de 0 a 5, reproduciendo 0 los mejores resultados. En el ensayo de atomización salina de acuerdo con la norma DIN 50021 SS las chapas revestidas se someten durante hasta 1.008 horas a la acción de una solución corrosiva de cloruro de sodio por atomización; después de esto se mide la infiltración en mm desde la fisura, siendo producida la fisura con un buril normalizado hasta llegar a la superficie metálica y debiendo ser la infiltración lo más pequeña que sea posible. En el ensayo CASS de acuerdo con la norma DIN 50021 CASS las chapas revestidas que se componían de una aleación de aluminio, fueron sometidas durante 504 horas a la acción de una atmósfera corrosiva especial por atomización; después de esto se mide la infiltración en mm desde la fisura, que debe ser lo más pequeña que sea posible.
- A causa del desarrollo de la fosfatación de carrocerías con zinc, manganeso y níquel, que ha durado varias décadas, las capas de fosfatos de este tipo, producidas hoy en día, tienen un valor extraordinariamente alto. A pesar de todo, en contra de lo esperado también en el caso de las composiciones acuosas que contienen silanos, empleadas tan solo desde unos pocos años, se llegó a conseguir las mismas propiedades de alto valor también con los revestimientos que contenían silanos, aunque para ello eran necesarios mayores esfuerzos.
- Otros ensayos con elementos de carrocerías han mostrado que eventualmente las condiciones electroquímicas del baño KTL se podrían adaptar escasamente al revestimiento de otro tipo, pero por lo demás las sobresalientes propiedades, que se obtuvieron en los casos de ensayos en laboratorio, se pueden transferir también a elementos de carrocerías.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, teniendo la composición un pH en el intervalo de 3 a 6, estando compuesta
- 5 a) a base de por lo menos un compuesto a) seleccionado entre silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, teniendo la composición un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano situado en el intervalo de 0,02 a 1 g/l, calculado sobre la base de los correspondientes silanoles,
- 10 b) a base de por lo menos dos compuestos b) seleccionados entre compuestos que contienen titanio, hafnio, zirconio, aluminio o/y boro, teniendo la composición un contenido de compuestos b) situado en el intervalo de 0,1 a 15 g/l, calculado como la suma de los correspondientes metales, conteniendo la composición por lo menos dos fluoruros complejos seleccionados entre los fluoruros complejos de aluminio, boro, titanio, hafnio y zirconio,
- 15 c) a base de por lo menos un tipo de cationes seleccionados entre cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, ytrio, zinc y otros lantánidos, o/y a base de por lo menos un correspondiente compuesto, teniendo la composición un contenido de cationes o/y correspondientes compuestos c) que está situado en el intervalo de 0,01 a 6 g/l,
- y
- f) de agua y, eventualmente
- 20 d) a base de por lo menos un compuesto orgánico seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloques, estando situada la relación referida al peso de los compuestos a) constituidos sobre la base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano calculado sobre la base de los correspondientes silanoles, a los compuestos orgánicos d), calculada como adición de materiales sólidos en la composición, en el intervalo de 1 : 0,05 a 1 : 12, siempre que se añadan compuestos orgánicos d), o/y
- e) por lo menos una sustancia que influye sobre el valor del pH
- g) a base de por lo menos un disolvente orgánico y/o
- 25 h) hasta un 15% en peso del contenido de sólidos y principios activos de las sustancias a) a d) y f) de otras sustancias que no se seleccionen entre compuestos seleccionados entre silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos de titanio, hafnio, circonio, compuestos que contienen aluminio o/y boro, no cationes seleccionados de cationes de metales de los subgrupos 1º al 3º y del 5º al 8º, incluidos los lantánidos y el 2º grupo principal de la tabla periódica de los elementos y/o compuestos correspondientes, no agua, no compuestos orgánicos seleccionados entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque, no sustancias
- 30 que afecten al valor del pH y no disolventes orgánicos,
- y se recubre una mezcla de diferentes materiales metálicos en el mismo baño.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición contiene por lo menos un silano o/y el correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano en cada caso con por lo menos un grupo amino, un grupo urea o/y un grupo ureido.
- 35 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición tiene fluoruros complejos de titanio y de zirconio.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un compuesto que contiene fósforo y oxígeno.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un tipo de aniones seleccionados entre carboxilatos o/y por lo menos un correspondiente compuesto no o/y sólo parcialmente disociado.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un cierto contenido de nitrato o/y nitrito.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un tipo de cationes seleccionados entre iones de metales alcalinos e iones de amonio o/y por lo menos un correspondiente compuesto.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un contenido de fluoruro libre situado en el intervalo de 0,001 a 3 g/l, calculado como F⁻.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la composición tiene un cierto contenido de por lo menos un compuesto que contiene fluoruro o/y de aniones de fluoruro.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que con el revestimiento acuoso se reviste en el mismo baño una mezcla a base de diferentes materiales metálicos.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que con la composición se forma un revestimiento, que tiene un peso de capa, referido solamente a los contenidos de titanio o/y zirconio, que está situado en el intervalo de 1 a 200 mg/m² calculado como titanio.
- 5
12. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que con la composición se forma un revestimiento con un peso de capa que, referido solamente a siloxanos/polisiloxanos, está situado en el intervalo de 0,2 a 1.000 mg/m², calculado como el correspondiente polisiloxano ampliamente condensado.
- 10
13. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el revestimiento producido con una composición acuosa se reviste a continuación con por lo menos un imprimador, un barniz, un pegamento o/y una composición orgánica similar a un barniz, siendo por lo menos uno de estos otros revestimientos eventualmente endurecido por calentamiento o/y por irradiación.