



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 361**

51 Int. Cl.:

C23C 22/48 (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

C25D 11/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07103538 .0**

96 Fecha de presentación : **05.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1970470**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Pasivación en negro exenta de cromo(VI) para superficies que contienen zinc.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73

Titular/es: **ATOTECH DEUTSCHLAND GmbH**
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE

72

Inventor/es: **Krizova, Jaroslava;**
Kriz, Vaclav;
Kloubek, Jiri y
Dingwerth, Björn

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 361 T3

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

DESCRIPCIÓN

PASIVACIÓN EN NEGRO EXENTA DE CROMO(VI) PARA SUPERFICIES QUE CONTIENEN ZINC

SECTOR DEL INVENTO

- 5 El presente invento se refiere a una solución de tratamiento y a un procedimiento para la producción de capas de conversión de color negro, esencialmente exentas de cromo(VI), sobre capas de aleaciones que contienen zinc.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

- 10 La utilización de capas de conversión para el aumento del efecto protector de sistemas catódicos protectores contra la corrosión y como imprimador adherente para barnices y pinturas es conocida desde hace mucho tiempo. Especialmente sobre sustratos que contienen zinc, cadmio y aluminio, se ha consagrado, junto a los métodos de fosfatación, el método de cromado de las superficies.

- 15 En este caso, la superficie que se ha de tratar es sometida a la acción de una solución de tratamiento cuya parte componente esencial la constituyen ciertos compuestos de cromo(VI). La capa de conversión producida contiene por lo tanto también iones de cromo(VI). Las capas de cromado presentan por regla general una buena protección frente a la corrosión y buenas propiedades decorativas. Son desventajosas las propiedades toxicológicas del cromo(VI) en el caso del uso de soluciones que contienen cromo(VI) o respectivamente de revestimientos que contienen cromo(VI). El empleo de capas de conversión que contienen cromo(VI) está por lo tanto fuertemente restringido p.ej. por la Directiva de la Comunidad Europea 2.000/53/EG (directiva para vehículos antiguos de la CE).

- 25 Como una alternativa para las soluciones de cromado se propusieron unas soluciones de tratamiento más ácidas, que contenían cromo(III), designadas, a diferencia de los cromados, de modo general como "pasivaciones" o respectivamente "soluciones de pasivación". Estas soluciones de tratamiento se componen, tal como se propone p.ej. en el documento de solicitud de patente alemana DE 196 15 664 A1, en lo esencial a base de una sal de cromo(III) en una solución en un ácido inorgánico, de un ácido dicarboxílico o ácido hidroxycarboxílico y de una sal de cobalto. Tales procedimientos, conocidos como "pasivaciones de capa gruesa" se aplican a una temperatura elevada, por ejemplo a 40 – 60 °C, con el fin de conseguir un espesor de la capa de pasivación que sea suficiente para la protección contra la corrosión sobre superficies de zinc. La necesidad de emplear el procedimiento a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente, resulta a partir de la gran inercia de reacción, que es característica para el ion de cromo(III) al contrario que el ion de cromo(VI). Una prolongación esencial de los períodos de tiempo de reacción como una alternativa a la elevación de las temperaturas no es realizable por regla general por motivos económicos.

- 40 Como pigmento negro, que se ha de producir de manera sencilla, se adecua en el caso de superficies a base de aleaciones de zinc, tales como las de zinc y hierro o respectivamente de zinc y níquel o de zinc y cobalto, es apropiado el metal aleado con el zinc. Mediante un tratamiento en una solución de carácter ácido, el zinc menos noble es disuelto a partir de la capa y el metal de la aleación es enriquecido de un modo finamente distribuido sobre la superficie. De esta manera la superficie es matizada de un color oscuro o respectivamente casi negro. Un procedimiento tal se describe por ejemplo en el documento DE 199 05 134 A1. Aquí, para la pasivación en negro de superficies de zinc y níquel se emplea adicionalmente un agente de oxidación, con el fin de apoyar el efecto de ataque químico del ácido. El resultado es una superficie de color negro que, sin embargo, no ofrece ninguna protección significativa contra la corrosión.

- 50 Alternativamente, de acuerdo con el documento de los EE.UU. US 5 415 702 se pueden producir capas de conversión de color negro, exentas de Cr(VI), sobre capas de aleaciones de zinc y níquel, por tratamiento con unas soluciones de carácter ácido que contienen cromo(III) las cuales además contienen ácidos oxigenados del fósforo. En el caso de este procedimiento se forman unas capas de conversión homogéneas de color negro con buenas propiedades decorativas. En ensayos realizados en un laboratorio, sin embargo, no hemos conseguido reproducir la protección contra la corrosión que allí se describe.

El documento de solicitud de patente internacional WO 03/054249 describe una capa de conversión similar, que igualmente es producida con una solución de tratamiento de carácter ácido que contiene cromo(III), la cual contiene además iones de fosfato. También esta superficie presenta buenas propiedades decorativas, pero sin ninguna otra etapa de tratamiento posterior, tales como una de selladura, no consigue ninguna propiedad suficiente de protección contra la corrosión.

El documento de solicitud de patente europea EP 1 484 432 A1 describe unas soluciones que contienen cromo(III), destinadas a la pasivación en negro, para superficies de aleaciones de zinc, que contienen iones de cromo(III) y un nitrato así como ciertos ácidos carboxílicos, tales como p.ej. ácido tartárico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido malónico o ácido adípico. Con el fin de mejorar la protección contra la corrosión, las superficies tratadas con aquellos deben de ser sometidas a una subsiguiente selladura. Las soluciones de tratamiento se usan a unas temperaturas situadas por encima de la temperatura ambiente normal.

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2004/156999 describe igualmente un procedimiento para la pasivación en negro de superficies de aleaciones de zinc. Las soluciones de tratamiento contienen, junto a iones de cromo(III) y aniones que contienen fósforo, un nitrato y un ácido carboxílico orgánico. Como ejemplos de los ácidos carboxílicos orgánicos se mencionan ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido glicérico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido succínico, ácido oxálico y ácido glutárico.

Con las soluciones de tratamiento que se han descrito, no nos fue posible conseguir la protección que allí se describe.

Las superficies de zinc o respectivamente de aleaciones de zinc pasivadas en negro, todavía no se pueden producir de un modo plenamente satisfactorio con los procedimientos conocidos hasta ahora.

La solicitud de patente de los EE.UU US 2004/173289 A describe un agente protector contra la roña, para una chapa de acero zincada, que contiene: (A) una solución acuosa con un contenido de cromo, la cual contiene una sustancia orgánica, y (B) una sal metálica de carácter ácido, tal como p.ej. una sal metálica del ácido nítrico o del ácido fosfórico. En el caso del cromo, que está presente en la solución acuosa que contiene cromo, del componente (A), se trata exclusivamente de cromo trivalente. En el caso de la sustancia orgánica del componente (A) se trata, de manera preferente, de por lo menos un tipo de oxiácido o un óxido del mismo. El metal presente en la sal metálica de carácter ácido del componente (B) es un metal alcalino-térreo, cobalto, níquel, hierro, zirconio, titanio u otros similares. El agente protector contra la roña se utiliza con el fin de impedir una coloración de negro de la superficie metálica tratada.

La solicitud de patente de los EE.UU US 2006/054248 A describe que una superficie de zinc sobre un sustrato metálico puede ser teñida y hecha estable frente a la corrosión mediante el recurso de que la superficie es tratada con una solución de un compuesto del cromo trivalente y de por lo menos una sal metálica adicional, seleccionada entre el conjunto que se compone de sales de hierro(II), sales de níquel y sales de cobalto, que están en situación de teñir la superficie en común con el compuesto de cromo en presencia de un fosfato, a un valor del pH de aproximadamente 0,5 hasta 5. La superficie teñida es provista a continuación de un revestimiento cubriente con el fin de conseguir una alta estabilidad frente a la corrosión. En el Ejemplo 7 de la mencionada solicitud se describe una solución de tratamiento que, entre otras cosas, contiene: 2 g/l de nitrato de cromo(III) 5 g/l de ácido oxálico, 4 g/l de ácido cítrico y 25 g/l de ácido acético. Por consiguiente, la relación de concentraciones que se menciona en la reivindicación 1 es de 0,8.

La solicitud de patente europea EP 1 944 390 A, que pertenece al estado de la técnica según el artículo 54(3) del Convenio de la Patente Europea, describe una solución de tratamiento para su utilización en el caso de la formación de una capa de conversión de color negro a partir de cromo trivalente con un color negro, un brillo y una estabilidad frente a la corrosión uniformemente estables, y ciertamente de una manera independiente del tipo del baño de zinc ácido, neutro o alcalino, que se utiliza y de una manera independiente de si se forma o no un eutectoide de níquel. Por lo demás, se describe un procedimiento para la formación de una capa de conversión de color negro a partir de cromo trivalente. La solución de tratamiento comprende iones de cromo trivalente, un agente de quelación, que puede formar con el cromo trivalente un compuesto complejo soluble en agua, por lo menos un ion metálico, seleccionado entre el conjunto que se compone de iones

de cobalto, iones de níquel e iones de hierro, y ácido fórmico o una sal del mismo como tampón. En los Ejemplos de la mencionada solicitud se describen unas soluciones de tratamiento, en las cuales la concentración total de grupos carboxilato en ácidos dicarboxílicos (ácido oxálico y/o ácido malónico) es en cada caso de más que 150 mmol/l.

- 5 Las superficies de zinc o respectivamente de aleaciones de zinc pasivadas en negro, por consiguiente, todavía no se pueden producir de una manera plenamente satisfactoria con los procedimientos conocidos. Resulta desventajoso en los procedimientos descritos, en particular, el hecho de que no se consigue producir una superficie de aleación de zinc de color negro, que ponga a disposición una buena protección contra la corrosión de la base. Por consiguiente se necesitan fundamentalmente unas etapas de tratamiento posterior, con el fin de mejorar las propiedades protectoras contra la corrosión de la capa.
- 10

DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

- El invento se basa en la misión de poner a disposición una solución de tratamiento y un procedimiento para la pasivación en negro exenta de cromo(VI) de aleaciones de zinc, que cumplan los requisitos establecidos en cuanto a las propiedades decorativas, tal como son caracterizadas por los resultados producidos mediante los convencionales cromados de color negro que contienen cromo(VI). Además de esto, deben de conferir a la superficie al mismo tiempo unas muy buenas propiedades protectoras contra la corrosión.
- 15

- El problema planteado por esta misión es resuelto mediante una solución de tratamiento para la producción de capas de conversión de color negro, esencialmente exentas de cromo(VI), sobre superficies de aleaciones que contienen zinc, conteniendo la solución:
- 20

- por lo menos un primer ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, que aparte del grupo carboxilo no contiene ningún grupo polar y es un ácido monocarboxílico,
 - por lo menos un segundo ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, que contiene por lo menos otro grupo polar, que se selecciona entre -OH, -SO₃H, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ y -COOH (representando **R** un grupo alquilo de C₁-C₆),
 - de 20 a 400 mmol/l de Cr³⁺ y
 - de 50 a 2.000 mmol/l de NO₃⁻,
- 25

y realizándose que

- la concentración total de grupos carboxilo del (o de los) primer(os) ácido(s) carboxílico(s) está situada en el intervalo de 5 a 150 mmol/l, de manera preferida de 10 a 50 mmol/l.
 - la concentración total de grupos carboxilo del (o de los) segundo(s) ácido(s) carboxílico(s) está situada en el intervalo de 5 a 150 mmol/l, de manera preferida de 10 a 75 mmol/l,
 - la relación de la concentración (en mol/l) de NO₃⁺ a la de Cr³⁺ es ≥ 1 ,
 - se cumple la siguiente condición:
- 30
- 35

$$0,05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0,5$$

siendo

c(C1) la concentración total (en mol/l) de grupos carboxilo del (o de los) primer(os) ácido(s) carboxílico(s),

$c(\text{C2})$ la concentración total (en mol/l) de grupos carboxilo del (o de los) segundo(s) ácido(s) carboxílico(s),

$c(\text{Cr}^{3+})$ la concentración (en mol/l) de Cr^{3+} , y

$c(\text{NO}_3^-)$ la concentración (en mol/l) de NO_3^- .

- 5 Además, el invento pone a disposición una composición que, por dilución con agua, proporciona una solución de tratamiento de esta índole.

Además, el invento pone a disposición un procedimiento para la pasivación en negro de superficies que contienen zinc, en el que la superficie que se ha de tratar es sumergida en una solución de tratamiento de esta índole.

- 10 El invento se basa en el reconocimiento, descubierto empíricamente, de que se pueden conseguir unas buenas propiedades estéticas (aspecto, uniformidad y tinción) en combinación con unas buenas propiedades protectoras contra la corrosión mediante la utilización de por lo menos un primer ácido carboxílico, tal como se ha definido más arriba, en común con por lo menos un segundo ácido carboxílico, tal como se ha definido más arriba, en las condiciones de concentraciones que arriba se han mencionado.
- 15

La solución de tratamiento es una solución acuosa de carácter ácido. Su valor del pH está situado de manera preferida en el intervalo de 1,4 a 2,5, de manera más preferida en el intervalo de 1,5 a 2,0.

- 20 El primer ácido carboxílico es preferiblemente un ácido alquil-, aril-, alquénil- o alquínil-carboxílico. Él no contiene, aparte del grupo carboxilo, ningún grupo polar, p.ej. prótico. En particular, no contiene ninguno de los siguientes grupos: $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ (representando R un grupo alquilo de C_1 - C_6). Sin embargo, el primer ácido carboxílico puede contener los siguientes grupos: grupos halógeno, alquilo, arilo, vinilo, alcoxi y nitro.

- 25 Ejemplos de ácidos, que son apropiados como primer ácido carboxílico, comprenden ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido iso-butírico, ácido valerianoico, ácido hexanocarboxílico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido acetilsalicílico, ácido benzoico, ácido nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitro-benzoico, ácido sórbico, ácido trifluoroacético, ácido 2-etil-hexanoico, ácido acrílico, ácido cloroacético, ácido 2-cloro-benzoico, ácido 2-cloro-4-nitro-benzoico, ácido ciclopropanocarboxílico, ácido metacrílico, ácido 3-nitro-benzoico, ácido 4-nitro-benzoico, ácido fenoxiacético, ácido isovaleriánico, ácido pivélico, ácido 2-etil-butírico, ácido furano-2-carboxílico, ácido bromoacético, ácido crotónico, ácido 2-cloro-propiónico, ácido dicloroacético, ácido glioxílico, ácido 4-metoxi-benzoico, ácido 3,4-dimetoxi-benzoico, ácido levulínico, ácido pentenoico, ácido fenilacético, ácido tíglico, ácido vinilacético, ácido heptanoico, ácido propargílico, ácido etacrílico, ácido ciclohexenoico, ácido ciclohexanoico, ácido
- 30
- 35 ciclopentenoico y ácido butinoico.

El primer ácido carboxílico es preferiblemente ácido acético.

El segundo ácido carboxílico, que lleva por lo menos otro grupo polar, es preferiblemente un ácido di- o tri-carboxílico. Son apropiados asimismo ciertos aminoácidos.

- 40 Ejemplos de ácidos, que son apropiados como segundo ácido carboxílico, comprenden ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido etilendinitrilotetraacético, ácido tetrahidrofurano-2-carboxílico, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilendiaminopentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido láctico, ácido adípico, ácido 4-amino-hipúrico, ácido 4-amino-benzoico, ácido 5-amino-isoftálico, L-ácido aspártico, L-glutamina, L-ácido glutámico, alanina, beta-alanina, L-arginina, L-asparagina, L-alanina, N,N-bis(2-hidroxi-etil)-glicina, L-cisteína, L-cistina, glutatión, glicina, glicilglicina, L-histidina, L-hidroxiprolina, L-isoleucina, L-leucina, L-lisina, L-metionina, L-ornitina, L-fenilalanina, L-prolina, L-serina, L-tirosina, L-triptófano, L-treonina, L-valina, N-[tris(hidroximetil)-metil]-glicina, L-citrulina, N-acetil-L-cisteína, ácido N-(2-acetamido)-
- 45
- 50 iminodiacético, ácido 1,2-ciclohexenilen-dinitrilotetraacético, D(+)-biotina, L-norleucina, ácido 5-

- amino-levulínico, D,L-metionina, ácido 3-amino-benzoico, ácido 6-amino-hexanoico, ácido acetileno-dicarboxílico, ácido piridina-2,3-dicarboxílico, (-)-ácido quínico, ácido 4-amino-2-hidroxi-benzoico, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido piridina-2-carboxílico, ácido pirazina-2,3-dicarboxílico, ácido pirazina-2-carboxílico, ácido piridina-4-carboxílico, ácido 3,5-dihidroxi-benzoico, 5
ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido sebácico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido furano-2-carboxílico, ácido metilensuccínico, DL-ácido mandélico, DL-ácido alfa-aminofenilacético, DL-ácido trópico, ácido 2,2'-tiodiacético, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido 3-(2-furil)-acrílico, ácido piperidina-4-carboxílico, ácido 4-guanidino-benzoico, L-homoserina, ácido trans-propeno-1,2,3-tricarboxílico, (R)-(-)-ácido citramálico, ácido (3-hidroxi-fenil)-acético, ácido 4-hidroxi-quinolina-2-carboxílico, N-
10 acetil-L-ácido glutámico, N-acetil-DL-valina, ácido 4-amino-hipúrico, ácido 2,6-dihidroxi-benzoico, ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, ácido glucurónico, ácido citrazínico, ácido indol-3-carboxílico, ácido indol-5-carboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, DL-leucina, 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico, ácido quinolina-2,4-dicarboxílico, ácido 2-amino-piridina-3-carboxílico, ácido 5-amino-2-hidroxi-benzoico, ácido antranílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3,5-diamino-benzoico, 15
ácido 4,8-dihidroxi-quinolina-2-carboxílico, ácido 3,3-dimetil-glutámico, ácido trans,trans-2,4-hexadienoico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido o-hidroxi-hipúrico, ácido (4-hidroxi-fenil)-acético, ácido imidazol-4-acrílico, ácido indol-2-carboxílico, ácido indol-3-propiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido 3-oxo-glutámico, ácido piridina-2,4-dicarboxílico, ácido piridina-3,5-dicarboxílico, 2-metil-alanina, ácido 2-sulfo-benzoico, ácido piridina-2,5-dicarboxílico, ácido glucónico, ácido 4-amino-
20 benzoico, (-)-ácido shikímico, ácido quinaldínico, ácido 5-hidroxi-isoftálico, ácidos pirazol-3,5-dicarboxílicos, ácido piridina-3,4-dicarboxílico, ácido 1,2-diamino-propano-tetraacético, ácido 2-piridilacético, D-norvalina, ácido 2-metil-glutámico, ácido 2,3-dibromo-succínico, ácido 3-metil-glutámico, ácido (2-hidroxi-fenil)acético, ácido 3,4-dihidroxi-benzoico, ácido diglicólico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2,3-dimetilamino-propiónico, ácido 2,5-dihidroxi-benzoico, ácido
25 2-hidroxi-isobutírico, ácido fenilsuccínico, N-fenil-glicina, ácido 1-amino-ciclohexanocarboxílico, sarcosina, ácido trópico, ácido piromucico y ácido múico.

Los ácidos carboxílicos se pueden incorporar en la solución de tratamiento también en forma de sus sales.

- 30 Para la producción de la solución de tratamiento conforme al invento. son apropiados también todos los compuestos que, en una solución acuosa, pueden servir como fuente para los correspondientes ácidos, por lo tanto sus ésteres, amidas de ácidos, halogenuros de ácidos, nitrilos de ácidos así como anhídridos de ácidos.

- 35 La solución de tratamiento contiene de manera preferida adicionalmente iones de cobalto(II) en una concentración situada en el intervalo de 0,1 g/l hasta 3 g/l, de manera más preferida en el intervalo de 0,2 g/l hasta 2 g/l, y de manera sumamente preferida en el intervalo de 0,5 g/l hasta 1 g/l.

La solución de tratamiento conforme al invento sirve para la pasivación de aleaciones de zinc, tales como p.ej. aleaciones de zinc y hierro, de zinc y níquel o de zinc y cobalto.

- 40 Las aleaciones de zinc y hierro contienen de manera preferida de 0,4 a 1 % en peso de hierro, las aleaciones de zinc y níquel contienen de manera preferida de 8 a 20 % en peso de níquel y las aleaciones de zinc y cobalto contienen de manera preferida de 0,5 a 5 % en peso de cobalto.

Estas aleaciones pueden ser depositadas por vía electroquímica sobre un sustrato, o pueden ser aplicadas por otros procedimientos tales como el de zincado al fuego, o pueden constituir el material para el artículo que se haya de tratar.

- 45 De manera preferida, la relación $\{c(C1) / c(C2)\} * \{c(Cr^{3+}) / c(NO_3^-)\}$ está situada en el intervalo de 0,1 a 0,2.

- 50 En el caso del procedimiento conforme al invento para la pasivación en negro de superficies que contienen zinc, la superficie que se ha de tratar es sumergida en una solución de tratamiento tal como la que arriba se ha descrito. La temperatura de la solución de tratamiento está situada en tal caso de manera preferida en el intervalo de 20 °C hasta 60 °C, de manera más preferida en el intervalo de 20 °C hasta 40 °C, de manera sumamente preferida en el intervalo de 20 °C hasta 30 °C. La duración del tratamiento en la solución de tratamiento está situada de manera preferida entre 10 s y 180 s, de manera más preferida entre 30 s y 120 s, de manera sumamente preferida entre 45 s y 90 s. En una forma preferida de realización del procedimiento, el tratamiento de

pasivación es apoyado mediante conexión catódica del sustrato en la solución de pasivación. En tal caso, la densidad de corriente catódica sobre el sustrato está situada de manera preferida entre $0,05 \text{ A/dm}^2$ y 10 A/dm^2 , de manera más preferida entre $0,1 \text{ A/dm}^2$ y 5 A/dm^2 , de manera sumamente preferida entre $0,1 \text{ A/dm}^2$ y 3 A/dm^2 .

- 5 Las convencionales soluciones de pasivación exentas de cromo(VI) para superficies que contienen zinc se componen por regla general de una fuente para iones de cromo(III), de uno o varios
agentes formadores de compuestos complejos tales como un fluoruro y/o ácidos carboxílicos,
10 ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos aminocarboxílicos plurivalentes. El cromo(III) se presenta en la configuración electrónica $3d^3$ de los electrones de valencia y es conocido en soluciones acuosas casi exclusivamente como un ion coordinado octaédricamente. En esta configuración, el ion tiene una alta energía de estabilización del campo de ligandos (LFSE, acrónimo de Liganden Feld Stabilisierungs Energie). Esto conduce a unas velocidades manifiestamente pequeñas de reacción con el ion de cromo(III), lo cual se refleja p.ej. en la necesidad de producir compuestos complejos de cromo(III) o bien con largos periodos de tiempo de reacción o a una temperatura elevada. Este
15 hecho es tomado en cuenta usualmente en el caso de la producción de soluciones de pasivación mediante utilización de agua caliente al formular o respectivamente calentar la solución de reacción.

- Al contrario que el ion de Cr(III), el ion de Cr(II) con la configuración electrónica $3d^4$ presenta una inhibición cinética significativamente más pequeña y por consiguiente unas reacciones de
20 intercambio de ligandos esencialmente más rápidas. Los ligandos de agua situados junto al cromo(III) se intercambian más lentamente en varios órdenes de magnitud que los situados junto al cromo(II). Si el ion se presenta en la configuración de alto espín (en inglés high spin) la reactividad, además de ello, es acelerada todavía por el efecto de Jahn-Teller que aquí aparece. La disposición de alto espín de los electrones en el compuesto complejo octaédrico es observada con unos
25 ligandos que producen un campo de ligandos comparativamente débil, tales como p.ej. los de agua o de un óxido. El caso de un bajo espín (low spin) es observado solamente en el caso de ligandos, que producen un campo de ligandos muy fuerte. A éstos pertenece p.ej. el ion de cianuro. Tales ligandos no están contenidos en las soluciones de tratamiento conformes al invento. Los iones de carboxilato, que conforme al invento son parte componente de las soluciones de tratamiento,
30 pertenecen a la clase primeramente mencionada, es decir a unos ligandos que producen un débil campo de ligandos y por consiguiente forman unos compuestos complejos de alto espín.

- La reducción de Cr(III) a cromo(II) ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$, $E_0 = -0,41 \text{ V}$ frente a un electrodo de hidrógeno patrón) se efectúa prestamente en una solución suficientemente ácida junto a superficies de zinc. La formación de una red multidimensional de iones de cromo(III) puenteados
35 con μ -hidroxi, tal como se supone generalmente para la estructura de una capa de conversión que contiene cromo(III), se efectúa con altísima probabilidad a través de la etapa intermedia de la reducción de Cr(III) a Cr(II) con un intercambio de ligandos subsiguientemente rápido. Mediante el oxígeno del aire que se ha disuelto, el Cr(II) se oxida de nuevo con facilidad en presencia de humedad para formar cromo(III). La reducción de Cr(III) a Cr(II) puede efectuarse también por vía electroquímica. Es decir, mediante conexión catódica de la pieza que se ha pasivar en la solución de reacción la reacción de formación de capas se puede apoyar o se puede efectuar totalmente por vía electroquímica. Este procedimiento conduce, aplicado opcionalmente en particular a superficies de zinc pasivadas en negro, a un mejoramiento de la protección contra la corrosión.

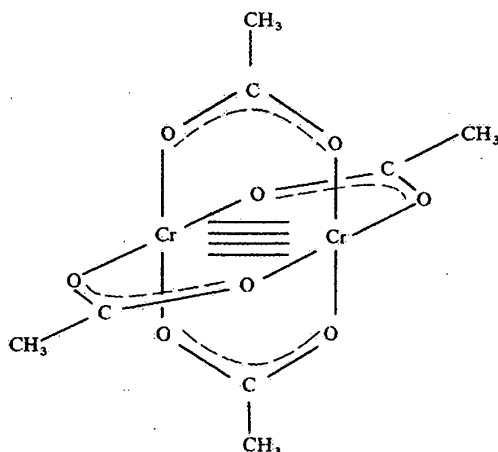
- 45 Especialmente sobre superficies de color negro se dificulta la constitución de una densa capa de pasivación pobre en defectos. Como pigmento de color negro se genera con frecuencia el metal de aleación (p.ej. cobalto, níquel o hierro) finamente dividido, enriquecido por corrosión incipiente de la superficie y extracción del zinc por disolución. Alternativamente, dependiendo de la solución de tratamiento, se producen también los óxidos de estos elementos.

- Sobre superficies de zinc limpias y puras se efectúa de acuerdo con el estado de la técnica la tinción de negro mediante deposición de pequeñas cantidades de estos metales más nobles en comparación con el zinc, por inmersión de la superficie de zinc en una solución que contiene p.ej. iones de hierro, níquel, cobalto, plata o cobre, y por cementación. Mediante intercambio de cargas eléctricas se forma una delgada capa de metales de color negro finamente divididos o respectivamente, según sea la solución de tratamiento de los óxidos metálicos, también se forman
55 óxidos de zinc no estequiométricos.

Sobre la superficie negra generada de esta manera, se dificulta la formación de una capa de pasivación y se da como resultado un mal efecto protector contra la corrosión de la capa de pasivación en negro.

- Este problema es resuelto por el presente invento, mediante el recurso de que los iones de Cr(II), que aparecen de modo intermedio, se transforman en una forma difícilmente soluble con ayuda de ácidos monocarboxílicos, que aparte del grupo carboxilo no contienen ningunos otros grupos polares y de esta manera se fijan sobre la superficie. De este modo, frente a los procedimientos actuales se consigue una concentración elevada de un cromo solamente poco móvil, que está a disposición para la constitución de la capa pasiva. Si, al contrario de esto, se emplean principalmente ácidos carboxílicos multivalentes, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico o ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico, o ácidos hidroxicarboxílicos multivalentes, tales como ácido cítrico o ácido tartárico, el Cr(II), eventualmente coordinado por medio de estos ácidos o respectivamente de sus aniones, no es transformado a una forma poco soluble y de esta manera no puede experimentar junto a la superficie ningún enriquecimiento o respectivamente ningún enriquecimiento que sea suficiente para la finalidad.

- El empleo de ácido acético o respectivamente de iones de acetato para la transformación de Cr(II) a una forma difícilmente soluble, es utilizado para la producción a escala preparativa de acetato de cromo(II) (véase la siguiente fórmula). La estructura binuclear, tal como se encuentra para el acetato de cromo(II), no es una premisa para el modo de acción descrito en este invento. Pueden aparecer de modo intermedio también compuestos complejos multinucleares con más de un ion de cromo o respectivamente también compuestos complejos mononucleares.



- El acetato de cromo(II) forma cristales de color rojo que, en contacto con el oxígeno del aire, son oxidados para formar especies químicas de Cr(III). Análogamente, en las condiciones que predominan en la solución de pasivación junto a la interfase entre el metal y la solución pueden presentarse las especies químicas de cromo enriquecidas de esta manera junto a la superficie, mediando intercambio de ligandos parcial o total para la constitución de una red tridimensional.

- Junto con una mejorada protección contra la corrosión de la base, una ventaja adicional del uso de ácidos monocarboxílicos consiste en su incorporación en la capa de conversión. Por coordinación con iones de cromo en la red de las capas, la superficie se vuelve hidrófoba mediante los radicales alquilo, arilo, alquenilo o alquinilo no polares y muestra una mejorada afinidad para polímeros no polares, tal como los que pasan a emplearse en las habituales dispersiones de polímeros.

- Frente a las convencionales capas de conversión que contienen cromo(VI) y frente a las capas de conversión producidas a partir de soluciones puras que contienen ácidos di-, tri- o respectivamente hidroxicarboxílicos o amino-carboxílicos, se consigue conforme al invento una afinidad elevada para polímeros hidrófobos. Ésta se refleja en un mejoramiento de la protección contra la corrosión mediante aplicación de dispersiones de polímeros sobre las capas de conversión producidas conforme al invento.

- La utilización única de ácidos monocarboxílicos como ligandos de quelatos, conduce por regla general, como consecuencia del crecimiento de las capas, que se ha acelerado por la difícil solubilidad del compuesto complejo con cromo(II) formado de manera intermedia, a una tinción de negro no homogénea de la capa, puesto que ésta es aislada crecientemente frente al ataque de la solución de reacción. Mediante elección de apropiadas combinaciones de ácidos monocarboxílicos con por lo menos un segundo ácido carboxílico (p.ej. un ácido policarboxílico o ácido hidroxicarboxílico(II) y de sus concentraciones, las concentraciones de compuestos intermedios de cromo(II) bien solubles y de productos de reacción de cromo(II) difícilmente solubles junto a la superficie se pueden ajustar en el sentido de una buena protección contra la corrosión, simultáneamente con una tinción homogénea y por consiguiente más agradable de la superficie. Empíricamente, se establecen unas favorables relaciones de concentraciones en lo que se refiere a la protección contra la corrosión de la superficie que contiene zinc en relación con la corrosión blanca y una tinción más profunda y homogénea de la superficie, cuando la composición de la solución de reacción cumple las condiciones más arriba mencionadas.
- Seguidamente, el invento es explicado con mayor detalle con ayuda de Ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplos comparativos 1 y 2

Se produjeron unas soluciones acuosas de reacción con la siguiente composición:

- Solución de reacción 1:

4,5 g/l de Cr^{3+} , añadido como nitrato de cromo(III) nonahidrato
17 g/l de ácido cítrico (al 65 %)

- Solución de reacción 2:

- 4,5 g/l de Cr^{3+} , añadido como sulfato de potasio y cromo(III)
17,1 g/l de SO_4^{2-} , añadido como sulfato de potasio y cromo(III)
0,3 g/l de CO^{2+} , añadido como sulfato de cobalto(II) hexahidrato
90 mg/l de NO_3^- , añadido como ácido nítrico,
1 g/l de ácido oxálico dihidrato
1 g/l de ácido acético
1 g/l de ácido maleico

- El valor del pH de la solución fue ajustado, en cada caso con ácido nítrico o hidróxido de sodio, a un pH de 1,5

- Una pieza constructiva de acero fue revestida en un electrolito alcalino a base de una aleación de zinc y níquel (denominación comercial Reflectalloy ZNA; fabricante: Atotech) con una capa de 5 μm de grosor de una aleación de zinc y níquel con una proporción de níquel de 14 %. La pieza constructiva de acero fue sumergida luego a 20 °C durante 10 s (segundos) en una mezcla de ácido nítrico y agua (con aproximadamente 0,3 % de HNO_3), con el fin de activar a la superficie. La pieza, a continuación, fue enjuagada con agua desmineralizada y luego sumergida inmediatamente en la Solución de reacción 1 o respectivamente 2 formulada más arriba, a 25 °C durante 60 s, después de esto fue enjuagada con agua desmineralizada, y secada. La superficie de la pieza había adoptado en ambos casos una tinción mate, oscura hasta parda oscura. En el ensayo de niebla de atomización salina de acuerdo con la norma DIN 50021 SS, la superficie mostraba en promedio ya después de < 12 h una corrosión blanca.

Ejemplos de realización 1 – 6

- Se produjeron soluciones acuosas de reacción con las composiciones indicadas en la Tabla 1 (los componentes individuales fueron añadidos en la misma forma que en el Ejemplo comparativo 2). El valor del pH de la solución fue ajustado en cada caso con ácido nítrico o hidróxido de sodio al valor indicado en la Tabla 1.

- Las piezas constructivas de acero fueron revestidas electrolíticamente con la aleación que contenía Zn que se indica dentro del epígrafe de "substrato" en la Tabla 1, después del revestimiento electrolítico fueron enjuagadas a fondo con agua desmineralizada, luego activadas con ácido nítrico al 0,3 % a 20 – 30 °C durante 10 s, y después de esto de nuevo enjuagadas a fondo. Las piezas, a continuación, fueron sumergidas, en las condiciones (de temperatura y períodos de tiempo de exposición) que se indican en la Tabla 1, dentro de las soluciones de reacción. Después de esto se aplicó todavía una selladura con Corrosil 501, que se compone de una dispersión polimérica acuosa con porciones silicáticas. Los resultados de la valoración visual (del color) y del ensayo de niebla de atomización salina de acuerdo con la norma DIN 50021 SS, antes y después de la aplicación de la selladura (período de tiempo hasta la aparición de la corrosión blanca), se indican también asimismo en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1 [≠]	2	3	4	5	6
Cr ³⁺	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l	4,5 g/l
NO ₃ ⁻	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l	17 g/l
Co ²⁺	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,3 g/l	0,6 g/l
Ácido fórmico	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0,8 g/l
Ácido acético	3,5 g/l	1 g/l	1 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
Ácido propiónico	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	1,3 g/l	0 g/l
Ácido benzoico	0 g/l	0 g/l	0 g/l	2 g/l	0 g/l	0 g/l
Ácido oxálico-dihidrato	0 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l
Ácido maleico	0 g/l	1 g/l	1,5 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l
pH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temperatura	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Tiempo de exposición	60 s	60 s	60 s	60 s	60 s	60 s
Substrato (*)	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni	Zn/Ni
Color	manchado oscuro	brillante homogéneamente negro	uniformemente negro	uniformemente negro	uniformemente negro	negro, débilmente mate
DIN 50021 SS	48 h	72 h	72 h	72 h	72 h	48 h
Selladura	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501	Corrosil 501
DIN 50021 SS	144 h	240 h	240 h	240 h	192 h	144 h

* Zn/Ni = aleación de Zn/Ni con una proporción de níquel de 8 - 15 % en la aleación.

[≠] que no es conforme al invento

Ejemplos comparativos 3 y 4

El Ejemplo de realización 3 fue repetido, habiéndose modificado sin embargo la concentración del ácido acético o respectivamente del ácido oxálico, tal como se indica en la Tabla 2. Los resultados de la valoración de la tinción y de las propiedades de corrosión se indican asimismo en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo comparativo	3	4
Cr ³⁺	4,5 g/l	4,5 g/l
NO ₃ ⁻	17 g/l	17 g/l
Co ²⁺	0,3 g/l	0,3 g/l
Ácido fórmico	0 g/l	0 g/l
Ácido acético	5 g/l	1 g/l
Ácido propiónico	0 g/l	0 g/l
Ácido benzoico	0 g/l	0 g/l
Ácido oxálico-dihidrato	1 g/l	9 g/l
Ácido maleico	1,5 g/l	1,5 g/l
pH	1,5	1,5
Temperatura	25 °C	25 °C
Periodo de tiempo de exposición	60 s	60 s
Substrato (*)	Zn/Ni	Zn/Ni
Color	pardo manchado	uniformemente negro
DIN 50021 SS	48 h	24 h
Selladura	Corrosil 501	Corrosil 501
DIN 50021 SS	120 h	72 h

* Zn/Ni = aleación de Zn/Ni con una proporción de níquel de 8 - 15 % en la aleación.

- 5 El Ejemplo comparativo 3 muestra que, cuando es demasiado alta la concentración de grupos carboxilo procedentes de ácidos monocarboxílicos, se consigue solamente una mala tinción de la superficie tratada.

El Ejemplo comparativo 4 muestra que cuando es demasiado alta la concentración de grupos carboxílicos procedentes de ácidos policarboxílicos, se consiguen solamente unas malas propiedades de corrosión de la superficie tratada.

REIVINDICACIONES

1. Solución de tratamiento para la producción de capas de conversión de color negro, esencialmente exentas de cromo(VI), sobre capas de aleaciones que contienen zinc, conteniendo la solución:

- 5 - por lo menos un primer ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, que aparte del grupo carboxilo no contiene ningún grupo polar y es un ácido monocarboxílico,
- por lo menos un segundo ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, que contiene por lo menos otro grupo polar, que se selecciona entre -OH, -SO₃H, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ y -COOH (representando **R** un grupo alquilo de C₁-C₆),
- 10 - de 20 a 400 mmol/l de Cr³⁺ y
- de 50 a 2.000 mmol/l de NO₃⁻,

y realizándose que

- la concentración total de grupos carboxilo del (o de los) primer(os) ácido(s) carboxílico(s) está situada en el intervalo de 5 a 150 mmol/l,
- 15 - la concentración total de grupos carboxilo del (o de los) segundo(s) ácido(s) carboxílico(s) está situada en el intervalo de 5 a 150 mmol/l,
- la relación de la concentración (en mol/l) de NO₃⁻ a la de Cr³⁺ es ≥ 1 ,
- se cumple la siguiente condición:

$$0,05 \leq \frac{c(C1)}{c(C2)} * \frac{c(Cr^{3+})}{c(NO_3^-)} \leq 0,5$$

- 20 siendo

c(C1) la concentración total (en mol/l) de grupos carboxilo del (o de los) primer(os) ácido(s) carboxílico(s),

c(C2) la concentración total (en mol/l) de grupos carboxilo del (o de los) segundo(s) ácido(s) carboxílico(s),

- 25 c(Cr³⁺) la concentración en (mol/l) de Cr³⁺, y

c(NO₃⁻) la concentración (en mol/l) de NO₃⁻.

2. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el valor del pH de la solución está situado en el intervalo de 1,4 a 2,5.

- 30 3. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el valor del pH de la solución está situado en el intervalo de 1,5 a 2,0.

4. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer ácido carboxílico está seleccionado entre el conjunto que se compone de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido benzoico, ácido heptanoico, ácido propargílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido ciclohexenoico, ácido ciclohexanoico, ácido ciclopentanoico, ácido ciclopentenoico y ácido 2-butinoico, así como los isómeros.
- 35

5. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo ácido carboxílico es un ácido dicarboxílico.

6. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo ácido carboxílico está seleccionado entre el conjunto que se compone de ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido etilendinitrilotetraacético, ácido tetrahidrofurano-2-carboxílico, ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilendiaminapentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido láctico, ácido adípico, ácido 4-amino-hipúrico, ácido 4-amino-benzoico, ácido 5-amino-isoftálico, L-ácido aspártico, L-glutamina, L-ácido glutámico, alanina, beta-alanina, L-arginina, L-asparagina, L-alanina, N,N-bis(2-hidroxi-etil)-glicina, L-cisteína, L-cistina, glutatión, glicina, glicilglicina, L-histidina, L-hidroxiprolina, L-isoleucina, L-leucina, L-lisina, L-metionina, L-ornitina, L-fenilalanina, L-prolina, L-serina, L-tirosina, L-triptófano, L-treonina, L-valina, N-[tris(hidroximetil)-metil]-glicina, L-citrulina, N-acetil-L-cisteína, ácido N-(2-acetamido)-iminodiacético, ácido 1,2-ciclohexenilendinitrilotetraacético, D(+)-biotina, L-norleucina, ácido 5-amino-levulínico, D,L-metionina, ácido 3-amino-benzoico, ácido 6-amino-hexanoico, ácido acetileno-dicarboxílico, ácido piridina-2,3-dicarboxílico, (-)-ácido quínico, ácido 4-amino-2-hidroxi-benzoico, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido piridina-2-carboxílico, ácido pirazina-2,3-dicarboxílico, ácido pirazina-2-carboxílico, ácido piridina-4-carboxílico, ácido 3,5-dihidroxi-benzoico, ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido sebácico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido furano-2-carboxílico, ácido metilensuccínico, DL-ácido mandélico, DL-ácido alfa-aminofenilacético, DL-ácido trópico, ácido 2,2'-tio-diacético, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido 3-(2-furil)-acrílico, ácido piperidina-4-carboxílico, ácido 4-guanidino-benzoico, L-homoserina, ácido trans-propeno-1,2,3-tricarboxílico, (R)-(-)-ácido citramálico, ácido (3-hidroxi-fenil)-acético, ácido 4-hidroxi-quinolina-2-carboxílico, N-acetil-L-ácido glutámico, N-acetil-DL-valina, ácido 4-amino-hipúrico, ácido 2,6-dihidroxi-benzoico, ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, ácido glucurónico, ácido citrazínico, ácido indol-3-carboxílico, ácido indol-5-carboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, DL-leucina, ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico, ácido quinolina-2,4-dicarboxílico, ácido 2-amino-piridina-3-carboxílico, ácido 5-amino-2-hidroxi-benzoico, ácido antranílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3,5-diamino-benzoico, ácido 4,8-dihidroxi-quinolina-2-carboxílico, ácido 3,3-dimetil-glutárico, ácido trans,trans-2,4-haxadienoico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido o-hidroxi-hipúrico, ácido (4-hidroxi-fenil)-acético, ácido imidazol-4-acrílico, ácido indol-2-carboxílico, ácido indol-3-propiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido 3-oxo-glutárico, ácido piridina-2,4-dicarboxílico, ácido piridina-3,5-dicarboxílico, 2-metil-alanina, ácido 2-sulfo-benzoico, ácido piridina-2,5-dicarboxílico, ácido glucónico, ácido 4-amino-benzoico, (-)-ácido shikimico, ácido quinaldínico, ácido 5-hidroxi-isoftálico, ácidos pirazol-3,5-dicarboxílicos, ácido piridina-3,4-dicarboxílico, ácido 1,2-diamino-propano-tetraacético, ácido 2-piridil-acético, D-norvalina, ácido 2-metil-glutárico, ácido 2,3-dibromo-succínico, ácido 3-metil-glutárico, ácido (2-hidroxi-fenil)acético, ácido 3,4-dihidroxi-benzoico, ácido diglicólico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2,3-dimetilamino-propiónico, ácido 2,5-dihidroxi-benzoico, ácido 2-hidroxi-isobutírico, ácido fenilsuccínico, N-fenil-glicina, ácido 1-amino-ciclohexanocarboxílico, sarcosina, ácido trópico, ácido piromucico y ácido múxico.

7. Solución de tratamiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, en la que la solución contiene adicionalmente iones de cobalto(II) en una concentración situada en el intervalo de 0,1 g/l hasta 3 g/l.

8. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 7, en la que concentración de los iones de cobalto(II) está situada en el intervalo de 0,2 g/l hasta 2 g/l.

9. Solución de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 7, en la que concentración de los iones de cobalto(II) está situada en el intervalo de 0,5 g/l hasta 1 g/l.

10. Composición, que por dilución con agua proporciona una solución de tratamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9.

11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la composición contiene una sal, un éster, una amida de ácido, un halogenuro de ácido, un nitrilo de ácido y/o un anhídrido de ácido del (o de los) ácidos carboxílicos, el o respectivamente los cual(es) pone(n) en libertad el ácido carboxílico en la solución acuosa de tratamiento.

12. Procedimiento para la pasivación en negro de superficies que contienen zinc, en la que la superficie que se ha de tratar es sumergida en una solución de tratamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la temperatura de la solución de tratamiento está situada en el intervalo de 20 °C hasta 60 °C.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la temperatura de la solución de tratamiento está situada en el intervalo de 20 °C hasta 40 °C.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la temperatura de la solución de tratamiento está situada en el intervalo de 20 °C hasta 30 °C.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 15, en el que la duración del tratamiento en la solución de tratamiento está situada entre 10 s y 180 s.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 15, en el que la duración del tratamiento en la solución de tratamiento está situada entre 30 s y 120 s.
- 15 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 15, en el que la duración del tratamiento en la solución de tratamiento está situada entre 45 s y 90 s.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 18, en el que el tratamiento de pasivación es apoyado por conexión catódica del sustrato en la solución de pasivación.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la densidad de corriente catódica sobre el sustrato está situada entre 0,05 A/dm² y 10 A/dm².
- 20 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 en el que la densidad de corriente catódica sobre el sustrato está situada entre 0,1 A/dm² y 5 A/dm².
22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 en el que la densidad de corriente catódica sobre el sustrato está situada entre 0,1 A/dm² y 3 A/dm².