

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 870**

51 Int. Cl.:
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08725429 .8**
96 Fecha de presentación: **11.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2094880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Procedimiento para tratar superficies metálicas**

30 Prioridad:
12.02.2007 US 889408 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2012

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
BRYDEN, TODD, R.;
LIANG, JENG-LI;
LIU, JIANPING;
ZIMMERMAN, JOHN;
KAPIC, EDIS y
GOODREAU, BRUCE

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 391 870 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para tratar superficies metálicas

5 Este invento se refiere a procesos para tratar superficies metálicas para que dichas superficies sean mas resistentes a la corrosión, particularmente superficies metálicas que han de cubrirse con un recubrimiento de base orgánicas decorativo y/o protector tal como una pintura. En particular, el invento corresponde a un proceso en donde la superficie de metal se pone en contacto con un pre-enjuague ácido oxidante antes de tratarse con una composición acuosa que contiene fluoroácido tal como ácido hexafluorozircónico y/o un derivado parcialmente neutralizado
10 respectivo.

DISCUSIÓN DEL ARTE RELACIONADO

15 Un recubrimiento de conversión se aplica con frecuencia a sustratos metálicos, especialmente sustratos metálicos conteniendo hierro tal como acero, antes de la aplicación de un recubrimiento protector y/o decorativo tal como una pintura. EL recubrimiento de conversión ayuda a reducir la cantidad de corrosión sobre la superficie del sustrato metálico cuando el sustrato metálico recubierto se expone a agua y oxígeno. Muchos de los recubrimientos de conversión convencionales se basan en fosfatos de metal tal como fosfatos de zinc y cuentan con enjuagues conteniendo cromo después de una etapa de fosfatación para obtener máxima protección de corrosión. Sin embargo, esta tecnología de recubrimiento de conversión tiene la desventaja de generar corrientes de desecho que son potencialmente dañinas para el ambiente y requieren por tanto costosos procesos de desecho o reciclado.

20 Como resultado, en años recientes se ha tenido tendencia hacia el empleo de tecnologías de recubrimiento de conversión alternativas que evitan o reducen los problemas asociados con los sistemas convencionales. Muchos de estos productos de recubrimiento de conversión son composiciones acuosas a base de fluoroácidos tales como ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico, con frecuencia en combinación con uno o mas de otros componentes. Ejemplos de estos productos se describen en la US 2005/0020746 A y US 2006/0172064 A.

25 La US 3.041.215 A describe el decapado de sustratos de titanio en una solución de ácido fluorhídrico. El decapado es seguido subsiguientemente de un tratamiento con una solución de recubrimiento acuosa acídica que comprende hexafluorotitanato de potasio.

30 La WO 2006/076197 A1 describe un recubrimiento de pasivación convencional para superficies metálicas en donde las superficies se ponen en contacto con soluciones acuosas acídicas que comprenden Zr, Ti, y Hf.

35 La GB 1242761 A describe composiciones para la descalcificación de superficies de acero que se ponen en contacto con composiciones acuosas acídicas que proporcionan un potencial de reducción de oxidación en el rango de -150 a +150 mV (SCE).

40 La WO 2007/113141 A1 que representa el arte anterior publicado mas reciente describe un método en donde se limpia una bobina metálica o lámina metálica y luego se pretrata químicamente y luego recubre con tinta o pintura o se trata químicamente. La etapa de limpieza se lleva a cabo haciendo uso de una composición acuosa acídica que comprende iones ferrosos y peróxido de hidrógeno. El pretratamiento químico se conduce con composiciones acuosas que comprenden entre otros compuestos de titanio y zirconio.

45 Si bien los productos de recubrimiento de conversión alternativos antes citados funcionan con frecuencia muy satisfactoriamente, en ciertas aplicaciones que demandan uso final (por ejemplo, en donde el sustrato de metal recubierto final se expondrá a condiciones ambientales especialmente duras) sería deseable realzar o mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión del sustrato de metal recubierto.

BREVE RESUMEN DEL INVENTO

50 El invento proporciona un método de tratar una superficie de un sustrato metálico. La superficie de sustrato metálico está en contacto con un pre-enjuague ácido oxidante "véase la reivindicación 1" y luego con una composición de recubrimiento acuosa constituida por iones de uno o mas elementos elegidos del grupo constituido por titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro. Las superficies de sustrato metálico que se han tratado de este modo pueden recubrirse subsiguientemente con una composición conteniendo producto orgánico tal como una pintura y son significativamente mas resistentes a la corrosión que las superficies que no se han tratado con el pre-enjuague ácido oxidante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES DEL INVENTO

60 El pre-enjuague ácido oxidante utilizado en el proceso del presente invento es generalmente una composición acuosa que contiene un ácido relativamente fuerte, tal como un ácido mineral o combinación de diferentes ácidos minerales. El ácido fluorhídrico y el ácido nítrico son dos ácidos particularmente preferidos para uso en el presente invento. Para aumentar la capacidad oxidante del pre-enjuague ácido al nivel deseado se incluyen uno o mas
65

oxidantes en el pre-enjuague, especialmente en donde el ácido utilizado no es un ácido oxidante. Por ejemplo el ácido fluorhídrico (un ácido no oxidante) se utiliza deseablemente en combinación con especies peroxi tales como peróxido de hidrógeno, que actúa como un oxidante. El ácido nítrico (un ácido oxidante) puede utilizarse de por si para preparar el pre-enjuague ácido oxidante o en combinación con un ácido no oxidante tal como ácido fluorhídrico o una especie peroxi tal como peróxido de hidrógeno, un hidroperóxido orgánico, un peróxido orgánico, un peroxiácido o sal respectiva, un diacilperóxido, o un peroxiéster. Otros oxidantes apropiados que pueden utilizarse en el pre-enjuague ácido oxidante incluyen, por ejemplo, ácidos persulfúricos y sales tales como persulfato sódico o persulfato amónico, ácido perbórico y sus sales tales como perborato sódico, nitratos tales como nitrato sódico, nitrato potásico, nitratos metálicos del Grupo II, nitrato de titanio, ácidos perfosfóricos y sus sales, sales férricas tales como nitrato férrico, sulfato férrico, fluoruro férrico y similares.

De conformidad con el invento el pre-enjuague ácido oxidante comprende cationes de Fe^{+3} . Los cationes de Fe^{+3} pueden generarse a partir de cualquier fuente apropiada tal como sal férrica, en particular fluoruro férrico. Puede utilizarse un oxidante tal como un compuesto peroxi (por ejemplo peróxido de hidrógeno) para mantener la concentración deseada de cationes de Fe^{+3} . Así pues el pre-enjuague comprende los siguientes subcomponentes (en adición a agua):

(C.1) una cantidad total de iones de fluoruro, que puede ser iones de fluoruro simples o complejos o ambos, que proporcione una concentración respectiva en el pre-enjuague de por lo menos 0,4 g/L y no mas de 5 g/L;

(C.2) una cantidad de átomos de hierro trivalente disuelto que es de por lo menos 0,1 g/L y no mas de 5 g/L; y

(C.3) una fuente de iones de hidrógeno en una cantidad suficiente para impartir al pre-enjuague un pH que sea por lo menos de 1,6 y no mas de 5, y opcionalmente,

(C.4) peróxido de hidrógeno.

Se entenderá que los subcomponentes (C.1) a (C.3) no precisan derivarse todos de materiales diferentes. El ácido fluorhídrico, en particular, se prefiere como una fuente para ambos (C.1) y (C.3), y el fluoruro férrico puede suplir ambos (C.1) y (C.2).

El pre-enjuague en esta realización tiene, de preferencia, un potencial de oxidación, medido mediante el potencial de un platino u otro electrodo de metal inerte en contacto con el pre-enjuague que es por lo menos 150 mV mas oxidante que un electrodo de hidrógeno estándar (SHE) e independientemente de preferencia no es superior a 550 mV mas oxidante que un SHE.

El pre-enjuague oxidante utilizado en el proceso del invento contiene también agua. El agua se utiliza para diluir los componentes activos del pre-enjuague y actúa por tanto como un vehículo. Si bien los pre-enjuagues típicamente aplicados al sustrato de metal en el proceso del invento contendrán una alta proporción de agua (por ejemplo alrededor del 95% en peso o mas), ha de entenderse que un pre-enjuague de esta índole puede prepararse diluyendo una formulación concentrada con la cantidad deseada de agua. El usuario final simplemente diluye la formulación concentrada con agua adicional para obtener una concentración de pre-enjuague óptima para una aplicación de recubrimiento particular. En caso de que la estabilidad de almacenamiento sea una cuestión con una parte de formulación concentrada, el pre-enjuague puede proporcionarse en dos partes, que se combinan y diluyen con agua, o se adicionan por separado a una cantidad seleccionada de agua, o se diluyen con agua y se combinan. El pre-enjuague puede proporcionarse también al proceso del invento como un rellenador, por ejemplo, en donde se mantiene el pre-enjuague como un baño dentro del cual se sumergen sucesivos sustratos de metal, puede adicionarse periódicamente una versión concentrada del pre-enjuague al baño para restaurar las concentraciones de los componentes activos a los niveles deseados cuando estos componentes activos se agoten mediante la reacción con los sustratos de metal y/o sean arrastrados.

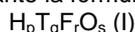
El pre-enjuague ácido oxidante se pone en contacto con la superficie del sustrato de metal que ha de tratarse durante un tiempo y a una temperatura efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato de metal recubierto final a la extensión deseada. Las condiciones de contacto óptimas variarán dependiendo de una serie de factores, incluyendo, por ejemplo, las concentraciones e identidades de los componentes activos presentes en el pre-enjuague, el pH del pre-enjuague, el tipo de metal en el sustrato, así como la composición de la composición de recubrimiento acuosa que ha de utilizarse en la etapa subsiguiente del proceso, pero puede determinarse fácilmente mediante experimentación rutinaria. Para el pre-enjuague específico expuesto aquí previamente, no obstante, será apropiado, típicamente, poner en contacto el pre-enjuague con la superficie de sustrato metálico durante entre alrededor de 1 segundo y 5 minutos (por ejemplo alrededor de 5 segundos a alrededor de 2 minutos) a una temperatura entre alrededor de 10 a alrededor de 40 grados C (por ejemplo entorno de la temperatura ambiente). El pre-enjuague puede aplicarse a la superficie de sustrato de metal con cualquier método conveniente tal como pulverización, inmersión, recubrimiento con rodillo, etc. El pre-enjuague en exceso puede eliminarse o dejarse escurrir de la superficie de sustrato de metal antes de proceder con las etapas subsiguientes del proceso. Si bien no es necesario, la superficie de sustrato de metal puede secarse antes de someterse a ulterior procesado.

Antes de ponerse en contacto con la composición de recubrimiento acuosa la superficie de sustrato de metal tratada con pre-enjuague puede lavarse o enjuagarse con agua si así se desea.

5 La composición de recubrimiento acuosa utilizada en el presente invento puede ser cualquier de las composiciones de recubrimiento de conversión conocidas en el arte que contienen iones de uno o más elementos elegidos del grupo constituido por titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro. Los fluoruroácidos de estos elementos son especialmente preferidos como fuentes de estos iones.

10 El término "fluoruroácido" como aquí se utiliza incluye los fluoruros de ácido y los oxifluoruros de ácido que contienen uno o más elementos elegidos del grupo constituido por Ti, Zr, Hf, Si, Al y B, así como sales de estos compuestos. El fluoruroácido debe ser acuoso-soluble o dispersable en agua y comprender de preferencia, por lo menos 1 átomo de flúor y por lo menos un átomo de un elemento elegido del grupo constituido por Ti, Zr, Hf, Si, Al o B. Los fluoruroácidos en ocasiones son denominados por los trabajadores en el campo como "fluorometalatos".

15 Los fluoruroácidos apropiados pueden definirse mediante la fórmula Empírica general (I) siguiente:



20 en donde: cada uno de q y r representan un número entero de 1 a 10; cada uno de p y s representan un número entero de 0 a 10; T representa un elemento elegido del grupo constituido por Ti, Zr, Hf, Si, Al y B. Los fluoruroácidos preferidos de la fórmula Empírica (I) incluyen compuestos en donde T se elige entre Ti, Zr, o Si; p es 1 o 2; q es 1; r es 2, 3, 4, 5 o 6; y S es 0, 1 o 2.

25 Uno o más de los átomos de H puede sustituirse por cationes apropiados tales como amonio, metal, metal alcalinotérreo o cationes de metal alcalino (por ejemplo el fluoruroácido puede adoptar forma de una sal, siempre que esta sal sea acuoso-soluble o dispersable en agua). Ejemplos de sales de fluoruroácido apropiadas incluyen $(NH_4)_2 ZrF_6$, $H(NH_4)ZrF_6$, $MgZrF_6$, $Na_2 ZrF_6$ y $Li_2 ZrF_6$. Estas sales pueden producirse in situ en la composición de recubrimiento acuosa mediante neutralización parcial o total de un fluoruro de ácido u oxifluoruro de ácido con una base (que puede ser de carácter orgánico o inorgánico, por ejemplo, bicarbonato amónico, hidroxilamina). Los fluoruroácidos preferidos utilizados en el proceso del invento se eligen del grupo constituido por ácido fluorotitanico ($H_2 TiF_6$), ácido fluorozirconico ($H_2 ZrF_6$), ácido fluorosilícico ($H_2 SiF_6$), ácido fluorobórico (HBF_4), ácido fluorohafnico ($H_2 HfF_6$), ácido fluorooalumínico ($H_3 AlF_6$), y las sales de cada uno de estos. Los fluoruroácidos más preferidos son ácido fluorotitanico, ácido fluorozirconico, ácido fluorosilícico, y las sales de cada uno de estos. Algunas de las sales que pueden utilizarse incluyen sales de metal alcalino y amónicas, por ejemplo $Na_2 MF_6$, $HNaMF_6$, $H(NH_4)MF_6$ y $(NH_4)_2 MF_6$, en donde M es Ti, Zr, o Si.

35 La composición de recubrimiento acuosa puede contener adicionalmente uno o más de otros componentes además del (de los) fluoruroácido(s). Estos componentes adicionales pueden incluir, por ejemplo, partículas inorgánicas, partículas orgánicas (por ejemplo partículas poliméricas), polímeros disueltos, y similares, así como varios otros compuestos o sustancias acuoso-solubles o dispersables en agua conocidos en el arte para mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato de metal tratado final.

Pueden utilizarse también compuestos distintos de los fluoruroácidos como fuentes de los iones de Zr, Ti, Hf, B, Si, Al y/o tales como los fluoruros, cloruros, óxidos, carbonatos, oxihaluros, sulfatos y nitratos de estos elementos.

45 En una modalidad deseable del invento la composición de recubrimiento acuosa contiene por lo menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, teniendo las partículas, por ejemplo, un diámetro de partícula medio, medido bajo un microscopio electrónico de barrido, de hasta 1 micra de diámetro o hasta 0,2 micras de diámetro o hasta 0,05 micras de diámetro. Estas partículas inorgánicas pueden basarse, por ejemplo, en $Al_2 O_3$ (alúmina), $BaSO_4$, óxido(s) de tierra(s) rara(s), SiO_2 (sílice), silicatos, TiO_2 (titanio), $Y_2 O_3$, ZnO y/o ZrO_2 , así como óxidos de metal mixtos y similares y derivados modificados superficialmente de estas sustancias. Estas partículas pueden adoptar forma coloidal, dispersada o suspendida.

55 En ciertas modalidades del invento la composición de recubrimiento acuosa puede contener adicionalmente una o más especies disueltas o dispersadas elegidas entre iones de nitrato, iones de cobre, iones de plata, iones de vanadio o vanadato, iones de bismuto, iones de magnesio, iones de zinc, iones de manganeso, iones de cobalto, iones de níquel, fluoruro libre (o sea fluoruro no ligado en forma compleja, tal como en un fluoruroácido), iones de estaño, ácidos carboxílicos aromáticos con por lo menos dos grupos conteniendo átomos donadores, o derivados de estos ácidos carboxílicos, aceleradores de reacción de conversión químicos, y similares.

60 Por ejemplo, la composición de recubrimiento acuosa pueden comprender partículas estables al ácido y uno o más fluoruroácidos. La composición puede también o alternativamente contener un producto de partículas estables al ácido y el uno o más fluoruroácidos. Las partículas son estables al ácido si el cambio de viscosidad según medición en una muestra de ensayo, como se ha descrito en la Solicitud publicada estadounidense 2006-0172064 bajo el subtítulo, "Test procedure for acid-stable particles", (procedimiento de ensayo para partículas estables al ácido), es de diez segundos o menos, de preferencia cinco segundos o menos. En la mayoría de los casos las muestras de ensayo que corresponden a partículas estables al ácido particularmente útiles en la práctica del invento tendrán un

cambio de viscosidad de tres segundos o menos. En las realizaciones mas preferidas, las partículas estables al ácido tendrán un cambio de viscosidad de un segundo o menos. Típicamente contra menor es el cambio de viscosidad mas estables son las partículas en el ácido, o sea, en una solución acuosa con un pH inferior a 7.

5 El término "cambio de viscosidad" aquí utilizado refleja la medición de viscosidad realizada de conformidad con el procedimiento de ensayo descrito. Con respecto a algunas de las composiciones de partículas estables al ácido útiles en el presente invento, sus muestras de ensayo correspondiente pueden sobre 96 horas decrecer actualmente en viscosidad de modo que el cambio medido en viscosidad sea inferior a cero.

10 Alternativamente un experto normal puede determinar si las partículas son estables al ácido preparando una muestra de ensayo acidificada que contenga las partículas como se ha descrito, y observando simplemente si existe cualquier indicación visible de espesamiento, precipitación o gelificación durante unas 96 horas a temperatura ambiente de conformidad con el proceso de ensayo descrito. Con respecto a algunas de las composiciones de partículas estables al ácido útiles en el presente invento sus muestras de ensayo correspondientes pueden, durante 15 96 horas, decrecer actualmente en viscosidad de modo que el cambio en viscosidad medido sea inferior a cero.

Alternativamente un experto normal puede determinar si las partículas son estables al ácido preparando una muestra de ensayo acidificada que contenga las partículas como se ha descrito, y observando simplemente si existe alguna indicación visible de espesamiento, precipitación o gelificación durante alrededor de 96 horas a temperatura ambiente. 20

Típicamente las partículas estables al ácido que pueden utilizarse en llevar a la práctica esta realización particular del invento mantendrán una carga negativa a un pH de alrededor de 2 a alrededor de 7. En algunos casos las partículas estables al ácido mantendrán una carga negativa a un pH de alrededor de 3 a alrededor de 6. En todavía otros casos las partículas estables al ácido mantendrán una carga negativa a un pH de alrededor de 3,5 a alrededor de 5. 25

Una forma de determinar si las partículas estables al ácido retienen una carga negativa es midiendo el Potencial Zeta de las partículas. Esta medición puede llevarse a cabo utilizando instrumentos comercialmente disponibles tales como un Zetasizer 3000HSA de Malvern Instruments Ltd. Un voltaje de medición negativa indica que las partículas están cargadas negativamente. Ejemplos de Potenciales Zeta para partículas estables al ácido a base de silicio útiles en las composiciones de recubrimiento acuosas utilizadas en el procedimiento del presente invento son -5 a -35 mV. Ejemplos de Potenciales Zeta para partículas estables al ácido poliméricas orgánicas, que pueden utilizarse en las composiciones de recubrimiento acuosas son -55 a -85 mV. 30 35

Las composiciones de recubrimiento acuosas utilizadas en el procedimiento del invento contienen también agua. El agua se utiliza para diluir la composición de recubrimiento acuosa e imparte a la composición estabilidad de relativamente largo plazo. Por ejemplo, una composición que contiene menos de alrededor del 40% en peso de agua es mas posible que polimerice o "gel" comparado con una composición de recubrimiento acuosa con alrededor del 60% o mas en peso de agua bajo condiciones de almacenamiento idénticas. Si bien las composiciones de recubrimiento acuosas típicamente aplicadas al substrato en esta realización del invento contendrán alrededor del 92% de agua o mas, ha de entenderse que una composición de recubrimiento de esta índole puede prepararse diluyendo una composición de formulación concentrada con 60 a 92% en peso de agua. El usuario final simplemente diluye la formulación concentrada con agua adicional para obtener una composición de recubrimiento óptima para una aplicación de recubrimiento particular. 40 45

La composición de recubrimiento acuosa debe ser acídica, o sea, tener un pH inferior a 7, de preferencia dentro de la gama de alrededor de 1,5 a alrededor de 6,5, mas preferentemente dentro de la gama de alrededor de 2 a alrededor de 6. El pH puede ajustarse según se desee utilizando uno o mas ácidos o bases, eligiéndose estos agentes de ajuste del pH de modo que no interfieran con, o afecten adversamente, el recubrimiento de conversión deseado de la superficie de substrato de metal. Ciertos agentes de ajuste del pH pueden tener actualmente un efecto beneficioso sobre el recubrimiento de conversión, independiente del efecto de control del pH. Ejemplos de agentes de ajuste del pH incluyen compuestos de amonio tales como bicarbonato amónico y aminos tales como hidroxilamina. 50 55

La composición de recubrimiento acuosa utilizada en la práctica del proceso del invento puede proporcionarse como una composición de recubrimiento lista para el uso, como una composición de recubrimiento concentrada que se diluye con agua antes del uso, como una composición de rellenado, o como un sistema de revestimiento de dos componentes. En un sistema de recubrimiento de dos componentes en donde la composición de recubrimiento acuosa contendrá un fluoroácido y partículas inorgánicas u orgánicas, por ejemplo, el fluoroácido se almacena separadamente de las partículas. El fluoroácido y las partículas se mezclan luego antes del uso por el usuario final. 60

La concentración de cada uno de los componentes respectivos de las composiciones de recubrimiento acuosas dependerán, evidentemente, de si la composición de recubrimiento ha de utilizarse en una composición de recubrimiento de rellenado, una composición de recubrimiento concentrada, o una composición de recubrimiento lista para el uso. Una composición de recubrimiento de rellenado puede proporcionarse para, y utilizarse por, un 65

usuario final para restablecer una concentración óptima de componentes de una composición de recubrimiento para un baño de recubrimiento a medida que los componentes se consumen durante el recubrimiento de sustratos. Como resultado una composición de recubrimiento de relleno tendrá necesariamente una concentración superior de partículas estables al ácido o fluorácidos que la composición de recubrimiento utilizada para recubrir el sustrato.

La concentración de partículas estables al ácido en las composiciones de recubrimiento acuosas utilizadas en esta realización particular del invento depende del tipo de partículas utilizadas y el tamaño relativo, por ejemplo, un diámetro medio de las partículas. Las composiciones de recubrimiento pueden contener, por ejemplo, de 0.005% a 8% en peso, 0.006% a 2% en peso, 0.007% a 0.5% en peso, o de 0.01 % a 0.2% en peso, sobre una base de peso en seco de las partículas estables al ácido.

Las partículas inorgánicas pueden ser de forma relativamente esférica con un diámetro medio de alrededor de 2 nm a alrededor de 40 nm, de preferencia de alrededor de 2 nm a alrededor de 20 nm, según medición con un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las partículas pueden ser también de forma de varilla con una longitud media de alrededor de 40 nm a alrededor de 300 nm, y un diámetro medio de alrededor de 5 nm a alrededor de 20 nm. Las partículas pueden proporcionarse como una dispersión coloidal, por ejemplo como una mono-dispersión, o sea las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha. Alternativamente la dispersión coloidal puede ser poli-dispersa, o sea las partículas tienen una distribución del tamaño de partícula relativamente amplia.

En una modalidad las partículas inorgánicas utilizadas en la composición de recubrimiento acuosa son partículas de silicio como una suspensión coloidal de Grace Davison bajo la marca Ludox[®]. Las partículas de silicio adoptan forma de esferas discretas suspendidas en un medio acuoso básico. El medio puede contener también un polímero acuosoluble para mejorar la estabilidad de la suspensión coloidal. El polímero acuosoluble puede ser uno de los polímeros listados proporcionados más adelante.

Las partículas de sílice preferidas utilizadas para preparar las composiciones de recubrimiento acuosas utilizadas en el invento son las que se conocen como partículas de silicio estables al ácido. Las partículas de silicio estables al ácido pueden ser de silicio modificado por alúmina. El silicio modificado por alúmina generalmente tendrá una proporción de peso de SiO₂:Al₂O₃ de alrededor de 80:1 a 240:1, de preferencia de alrededor de 120:1 a 220:1, más preferentemente de 160:1 a 200:1.

Los sílices estables al ácido preferidos utilizados para la preparación de las composiciones de recubrimiento del invento incluyen Ludox[®] AM y Ludox[®] TMA. Ludox[®] AM tiene una proporción de SiO₂:Al₂O₃ de alrededor de 160:1 a 200:1. Otros tipos de partículas de silicio Ludox[®] que pueden utilizarse para la preparación de una composición de recubrimiento acuosa útil en la práctica del invento incluyen Ludox[®] SK-G y Ludox[®] SK. Ludox[®] SK tiene un diámetro de partículas medio de alrededor de 12 nm, y Ludox[®] SK-G tiene un diámetro de partícula medio de alrededor de 7 nm. Ambas formas comerciales de silicio coloidal contienen un polímero de alcohol polivinílico, que se utiliza para estabilizar los coloides.

En otras realizaciones se obtienen partículas de sílice utilizadas en las composiciones de recubrimiento acuosas se obtienen como una suspensión coloidal de Nissan Chemical bajo la marca Snowtex[®]. En particular, Snowtex[®] O, Snowtex[®] XS, y Snowtex[®] C pueden utilizarse para la preparación de composiciones de recubrimiento apropiadas para la práctica del invento. Puede utilizarse también Snowtex[®]-OUP, que contiene partículas de sílice a modo de varilla. Puede utilizarse también sílice de pirólisis así como sílice modificado por aluminio tal como Adelite[®] AT-20A obtenido de Asahi Denka.

En otra realización puede utilizarse en las composiciones de recubrimiento acuosas partículas estables al ácido poliméricas orgánicas. Por ejemplo partículas poliméricas elegidas del grupo constituido por dispersiones poliméricas aniónicamente estabilizadas, tales como partículas epoxi-reticuladas, partículas híbridas epoxi-acríticas, partículas de polímero acrílico, partículas de cloruro de polivinilideno (incluyendo copolímeros de cloruro de vinilideno con uno o más de otros tipos de comonómeros), y partículas vinil acrílicas/cloruro de vinilideno/acríticas proporcionan composiciones de recubrimiento estables al ácido. Tres partículas poliméricas disponibles en el comercio que pueden utilizarse incluyen las series ACC[®] 800 y ACC[®] 900 de productos químicos de recubrimiento Autophoretic[®] de Henkel Corporation, y Haloflex[®] 202 de Avecia, Inc. Los productos de serie ACC[®] 900 incluyen partículas a base de resina epoxi. Los productos de serie ACC[®] 800 incluyen partículas de copolímero de cloruro de vinilideno. Haloflex[®] 202 incluye partículas vinil acrílicas/cloruro de vinilideno/acríticas. La concentración de partículas poliméricas orgánicas en las composiciones de recubrimiento acuosas utilizadas en el procedimiento del invento pueden proporcionar grupos funcionales dirigidos a lo largo de la espina dorsal del polímero a través de la cual puede producirse la reticulación entre los polímeros cuando cura la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento sobre un sustrato de metal. Tercero, los grupos funcionales sobre el polímero se considera que favorecen la unión entre el sustrato de metal y las partículas en el recubrimiento de curado.

Una lista de ejemplo de uno o más polímeros que pueden utilizarse incluyen alcoholes de polivinilo, poliésteres, derivados de poliéster acuosolubles, polivinilpirrolidonas, copolímeros de polivinilpirrolidona-vinilcaprolactama,

5 copolímeros de polivinilpirrolidona-vinilimidazol, y copolímeros de poliestireno sulfonado-anhídrido maleíco. Los polímeros mas preferidos utilizados incluyen alcoholes polivinílicos y copolímeros de polivinilpirrolidona-vinilcaprolactama. Polímeros vendidos con los nombres de Luvitec® y Elvanol® son dos tipos disponibles en el comercio de polímeros que pueden utilizarse para la preparación de una composición de recubrimiento acuosa apropiada para uso en el invento. Los polímeros de Luvitec® son polímeros de vinilpirrolidona-vinilcaprolactama disponibles de BASF. Los polímeros de Elvanol® son polímeros de alcohol polivinílico disponibles de Dupont.

10 Otros tipos apropiados de polímeros que pueden estar presentes en la composición de recubrimiento acuosa incluyen a) polímeros o copolímeros de alilamina, b) polímeros o copolímeros de vinilamina, c) polímeros o copolímeros de alcoholes insaturados o los ésters o éteres respectivos, d) polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfínicos o en cada caso las sales, ésteres o sus amidas, e) ácidos poliamino o proteínas o en cada caso las sales, ésteres o sus amidas, f) carbohidratos o los ésteres o éteres respectivos, g) poliaminas, en donde los átomos de nitrógeno se incorporan en la cadena polimérica, h) poliéteres, i) polivinilfenoles y sus productos de sustitución, j) resinas epoxi, k) resinas amino, l) taninos, y m) resinas de fenol-formaldehido.

20 Composiciones de revestimiento acuosas apropiadas para uso en el proceso del presente invento se encuentran también disponibles de fuentes comerciales, tales como, por ejemplo, recubrimiento de conversión de Bonderite® NT-1 (Henkel Corporation; Madison Heights, Michigan).

25 Los sustratos de metal que pueden tratarse de conformidad con el procedimiento del presente invento para mejorar su resistencia a la corrosión incluyen cualquiera de los materiales metálicos puros o aleados conocidos en el arte, particularmente sustratos conteniendo hierro (por ejemplo acero laminado en frío, acero laminado en caliente, aleación de acero, acero al carbono). Otros sustratos de metal apropiados incluyen acero inoxidable, acero revestido con metal de zinc, acero revestido con Galvalume®, Galvaneal™, acero galvanizado en caliente, acero electro-galvanizado, aleaciones de aluminio y acero aluminizado.

30 El sustrato de metal puede adoptar cualquier forma, incluyendo, por ejemplo, alambre, malla de alambre, láminas, tiras, paneles, escudos, componentes de vehículo, envoltentes, cubriciones, componentes de mobiliario, componentes de aviación, componentes de dispositivos, perfiles, molduras, conductos, marcos, componentes de herramientas, pernos, tuercas, tornillos, resortes o similares. El sustrato de metal puede contener un tipo simple de metal o diferentes tipos de metal unidos o fijados entre sí de cierto modo. El sustrato que ha de tratarse de conformidad con el procedimiento del presente invento puede contener porciones metálicas en combinación con porciones que no sean metálicas, tales como plástico, resina, vidrio o porciones de cerámica.

35 Si bien no es necesario el sustrato de metal puede limpiarse antes de ponerse en contacto con el pre-enjuague ácido oxidante para eliminar grasa, suciedad y otros contaminantes sobre la superficie del sustrato. Pueden utilizarse procedimientos de limpieza convencionales y materiales, tales como, por ejemplo métodos mecánicos como inyección o chorro de arena así como limpiadores y/o disolventes suaves o fuertes alcalinos. El sustrato de metal puede luego, si se desea, enjuagarse con agua antes de tratarse con el pre-enjuague ácido oxidante.

40 El sustrato de metal puede adoptar cualquier forma, incluyendo, por ejemplo, alambre, malla de alambre, láminas, tiras, paneles, escudos, componentes de vehículo, envoltentes, cubriciones, componentes de mobiliario, componentes de aviación, componentes de dispositivos, perfiles, molduras, conductos, marcos, componentes de herramientas, pernos, tuercas, tornillos, resortes o similares. El sustrato de metal puede contener un tipo simple de metal o diferentes tipos de metal unidos o fijados entre sí de cierto modo. El sustrato que ha de tratarse de conformidad con el procedimiento del presente invento puede contener porciones metálicas en combinación con porciones que no sean metálicas, tales como plástico, resina, vidrio o porciones de cerámica.

45 Si bien no es necesario el sustrato de metal puede limpiarse antes de ponerse en contacto con el pre-enjuague ácido oxidante para eliminar grasa, suciedad y otros contaminantes sobre la superficie del sustrato. Pueden utilizarse procedimientos de limpieza convencionales y materiales, tales como, por ejemplo métodos mecánicos como inyección o chorro de arena así como limpiadores y/o disolventes suaves o fuertes alcalinos. El sustrato de metal puede luego, si se desea, enjuagarse con agua antes de tratarse con el pre-enjuague ácido oxidante.

50 Tanto el pre-enjuague ácido oxidante como la composición de recubrimiento acuosa puede ponerse en contacto sucesivo con la superficie del sustrato de metal utilizando cualquiera de los métodos conocidos en el arte de tratamiento de superficies de metal. Dos métodos preferidos incluyen rociado e inmersión (o sea, inmersión en un baño o tanque), pero otros métodos incluyen aplicación con rodillo, recubrimiento de flujo recubrimiento con cuchilla y aplicación con cepillo.

55 Después de contacto de la superficie de sustrato metálico con la composición de recubrimiento acuosa para formar un recubrimiento de conversión, el sustrato de metal puede someterse a una o mas etapas de procesado adicionales. Por ejemplo, el exceso de composición de recubrimiento acuoso puede eliminarse de la superficie de sustrato de metal mediante drenado, enjuagado o similar o secarse en el lugar (bajo condiciones ambientales o con aplicación de calor externo). El sustrato de metal puede enjuagarse también (por ejemplo con agua),

opcionalmente seguido de secado. En una realización del invento se aplica una o mas capas de pintura al sustrato de metal tratado. En el contexto de este invento "pintura" incluye cualquiera de los tipos conocidos de acabados decorativos y/o protectores que contienen uno o mas tipos de polímeros o resinas (termoplásticos así como termoendurecibles o curables), tales como, por ejemplo, acabados de electrorrevestimiento ("e-coat"), recubrimientos de electrodeposición catiónicos, revestimientos de electrodeposición aniónicos, recubrimientos de pulverización electrostáticos, pinturas a base de disolvente, pinturas a base de agua, imprimaciones, acabados de recubrimiento claros, barnices, recubrimientos curables por radiación, y similares.

El procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo en una partida, semicontínuo o de forma continua, con automatización y/o utilizándose control del proceso según se desee para reducir los costos laborales y por tanto la calidad y consistencia del sustrato de metal tratado así obtenido. Cuando el pre-enjuague ácido oxidante y la composición de recubrimiento acuosa se mantienen como baños con los sustratos de metal sumergidos sucesivamente en estos baños, el contenido de los baños puede controlarse de forma continua o periódicamente y puede adicionarse, según se precise, cantidades de rellenado de los diversos componentes. De modo análogo, si un baño acumula niveles indeseables de contaminantes o materiales que interfieran con la prestación o características de los sustratos de metal tratados producidos con el proceso, el baño puede reciclarse o tratarse de otro modo para eliminar o reducir la concentración de estos contaminantes o materiales de interferencia.

Un sustrato de metal tratado de conformidad con el procedimiento del presente invento puede procesarse adicionalmente mediante formado, estirado, conformado, soldadura, unión/enlace con adhesivo, laminación, sujeción mecánica, o similar, de por si o en combinación con uno o mas de otros sustratos.

Ejemplos 1-3

Estos ejemplos demuestran las mejoras en protección contra la corrosión que puede llevarse a cabo con la práctica del presente invento, en donde el sustrato de metal que ha de pintarse se pone en contacto con un pre-enjuague ácido oxidante antes de pretratamiento con una composición de recubrimiento acuosa que contiene un fluoroácido. Los sustratos de metal utilizados fueron paneles de acero laminado en frio (CRS). En el ejemplo 1 no se utilizó pre-enjuague antes de poner en contacto el panel durante 60 segundos a temperatura ambiente con una composición de recubrimiento acuosa conteniendo 1000 mg/L de ácido hexafluorozircónico (pH = 2). El ejemplo 2 fue idéntico al ejemplo 1,

Ejemplo	Pr-enjuague ácido oxidante	Scribe Creep, mm
1 (Comparativo)	No	11,6
2 (Comparativo)	No	3,5
3 (Invención)	Si	0,5

Si bien la mejora en la resistencia a la corrosión se realiza neutralizando parcialmente el ácido hexafluorozircónico (compárese el ejemplo 2 con el ejemplo 1), todavía se obtiene mejora adicional cuando el sustrato de metal se pone en contacto primero con un pre-enjuague ácido oxidante conteniendo agua, Fe⁺³, y HF (compárese el ejemplo 3 con el ejemplo 2).

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar una superficie de un sustrato de metal, comprendiendo dicho método
- 5 a) poner en contacto dicha superficie con un pre-enjuague ácido oxidante constituido por agua y
- (C.1) una cantidad total de iones de fluoruro, que puede ser iones de fluoruro simples o complejos o ambos, que proporcione una concentración respectiva en el pre-enjuague de por lo menos 0,4 g/L y no más de 5 g/L;
- 10 (C.2) una cantidad de átomos de hierro trivalente disueltos que es de por lo menos 0,1 g/L y no más de 5/g/L; y
- (C.3) una fuente de iones de hidrógeno en una cantidad suficiente para impartir al pre-enjuague un pH que sea por lo menos de 1,6 y no más de 5, y opcionalmente,
- 15 (C.4) peróxido de hidrógeno
- b) después de la etapa a), poner en contacto dicha superficie con una composición de recubrimiento acuosa ácida constituida por iones de uno o más elementos elegidos del grupo constituido por titanio, zirconio, hafnio, silicio, aluminio y boro.
- 20
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha composición de recubrimiento acuosa ácida tiene un Ph de 2,5 a 6.
- 25
3. El método de la reivindicación 1, en donde el pre-enjuague ácido oxidante tiene un potencial de oxidación de 150 a 550 mV más oxidante que un electrodo de hidrógeno estándar (SHE).
- 30
4. El método de una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho sustrato de metal está constituido por un sustrato conteniendo hierro, de preferencia constituido por acero.
5. El método de una o más de la reivindicación 1, que comprende una etapa adicional después de la etapa b) de aplicar un recubrimiento a base de resina o una capa de pintura a dicha superficie de dicho metal.
- 35