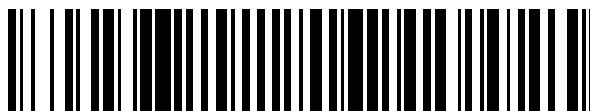


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 173**

51 Int. Cl.:

C23C 22/17 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2010 E 10728680 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2449149**

54 Título: **Tratamiento de protección frente a la corrosión para superficies de zinc y de aleaciones de zinc**

30 Prioridad:

03.07.2009 EP 09164575

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.04.2013

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HOFMANN, UDO;
DONSBACH, HERMANN;
UNGER, JÖRG y
KRENZEL, VOLKER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 401 173 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

Tratamiento de protección frente a la corrosión para superficies de zinc y de aleaciones de zinc

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la protección frente a la corrosión de materiales metálicos, particularmente de aquellos que están dotados de una superficie de zinc o de aleaciones de zinc.

Antecedentes de la invención

10 Para la protección de superficies de materiales metálicos frente a influencias ambientales corrosivas se dispone de distintos procedimientos en el estado de la técnica. El revestimiento de la pieza de trabajo metálica que ha de protegerse con un revestimiento de otro metal es, a este respecto, un procedimiento muy extendido y establecido en la técnica. El metal de revestimiento puede comportarse en el medio corrosivo a este respecto o bien de manera electroquímicamente más noble o menos noble que el metal base del material. Si el metal de revestimiento se comporta de manera menos noble, entonces actúa en el medio corrosivo frente al metal base como ánodo de sacrificio (protección frente a la corrosión catódica). Si bien esta función de protección unida a la formación de productos de corrosión del metal de revestimiento es con ello deseada, sin embargo, los productos de corrosión del revestimiento conducen frecuentemente a alteraciones decorativas y con relativa frecuencia también funcionales indeseadas de la pieza de trabajo. Para reducir la corrosión del metal de revestimiento o impedir la mayor tiempo posible se usan con frecuencia las denominadas capas de conversión especialmente en metales de revestimiento innobles de protección catódica tales como, por ejemplo, zinc o aluminio así como sus aleaciones. Según esto se trata de productos de reacción insolubles en medios acuosos en un amplio intervalo de pH del metal de revestimiento innoble con la solución de tratamiento. Ciertos ejemplos de estas denominadas capas de conversión son los denominados fosfatados y cromados.

25 En el caso de cromados se sumerge la superficie que va a tratarse en una solución ácida que contiene iones cromo (VI) (véase el documento EP 0 553 164 A1). Si se trata, por ejemplo, de una superficie de zinc, entonces se disuelve una parte del zinc. En las condiciones reductoras imperantes a este respecto se reduce cromo (VI) para dar cromo (III) que se deposita entre otras cosas como hidróxido de cromo (III) o como complejo de cromo (III) con puente μ -oxo o μ -hidroxo poco soluble en la película de superficie más alcalina debido a la formación de hidrógeno. Paralelamente se forma cromato (VI) de zinc poco soluble. En total se genera un revestimiento de conversión herméticamente cerrado, muy protector frente al ataque de corrosión mediante electrolitos sobre la superficie de zinc.

30 Los compuestos de cromo (VI) son, sin embargo, gravemente tóxicos y muy carcinógenos, de modo que es necesario un sustituto de los procedimientos que van acompañados de estos compuestos.

35 Como sustituto de procedimientos de cromado con compuestos de cromo hexavalente se han establecido entretanto una multitud de procedimientos que usan distintos complejos de compuestos de cromo trivalente (véase el documento DE 196 38 176 A1). Dado que la protección frente a la corrosión conseguida con ello por regla general es inferior a la de los procedimientos que trabajan con cromo hexavalente, con frecuencia se aplica adicionalmente un sellado sobre la superficie de la pieza de trabajo. Tales sellados pueden realizarse a base, por ejemplo, de silicatos inorgánicos, de silanos organofuncionales, de polímeros orgánicos y sistemas híbridos que presentan como formadores de película componentes tanto orgánicos como inorgánicos. Es inconveniente en esta etapa de procedimiento adicional la aparición de gotas de escurrimiento en el revestimiento de piezas de trabajo fabricadas en el bastidor y/o la adhesión de producto a granel revestido; además resultan problemas tales como la estabilidad de dimensiones de roscas y similares que se producen por el espesor de capa de estos sellados.

En el estado de la técnica se describen planteamientos para combinar las propiedades de protección frente a la corrosión de revestimientos a partir de pasivaciones que contienen cromo y sellados posteriores en una única capa:

45 El documento EP 0 479 289 A1 describe un procedimiento de cromado en el que se sumergen los sustratos en una solución de tratamiento que contiene un agente de acoplamiento de silano además de iones cromo (VI) y cromo (III), ácido fluorhídrico y ácido fosfórico.

50 La patente EP 0 922 785 B1 describe una solución de tratamiento y un procedimiento para la producción de capas protectoras sobre metales, en el que la superficie que va a protegerse se trata con una solución de tratamiento que contiene iones cromo (III), un agente oxidante y un oxiácido o una sal de oxiácido del fósforo o un correspondiente anhídrido. Esta solución de tratamiento puede contener además un agente de acoplamiento de silano monomérico.

En el documento EP 1 051 539 B1 se describe una solución de tratamiento para el aumento de la protección frente a la corrosión de sustratos que contiene adicionalmente ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, dióxido de silicio coloidal y un silano monomérico funcionarizado con epoxi además de iones cromo (VI) y cromo (III).

55 El documento WO 2008/14166 A1 describe una solución de tratamiento para la generación de capas protectoras frente a la corrosión. Esta solución de tratamiento contiene además de iones zinc, ácido fosfórico o fosfatos ácidos,

aniones orgánicos o inorgánicos que uno de los elementos boro, silicio, titanio o zirconio, iones cromo trivalentes y peróxido inorgánico u orgánico como agente oxidante.

5 El documento WO 97/15700 A1 describe una solución de tratamiento para la generación de capas protectoras frente a la corrosión. La solución de tratamiento contiene silanos hidrolizados y ácido fosfórico y está libre de iones cromo y compuestos que contienen cromo.

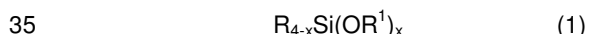
Las soluciones de tratamiento descritas en el estado de la técnica presentan las siguientes desventajas: o bien contienen sustancias tóxicas, tales como iones cromo (VI) y ácido fluorhídrico o silanos monoméricos. Una hidrólisis que pueda controlarse bien y una condensación de silanos monoméricos no puede realizarse en matrices de este tipo y, por tanto, conduce a propiedades fluctuantes de los revestimientos resultantes.

10 Descripción de la invención

La invención se basa en el objetivo de proporcionar procedimientos para el aumento de la protección frente a la corrosión de superficies metálicas, particularmente que contienen zinc y que contienen zinc, dotadas de una capa de conversión. A este respecto deben obtenerse o mejorarse las propiedades decorativas y funcionales de las superficies. Además deben evitarse los problemas mencionados anteriormente en el uso de compuestos que contienen cromo (VI) y ácido fluorhídrico o de tratamientos posteriores para el sellado. Además debe sustituirse el procedimiento realizado habitualmente en dos etapas separadas de la aplicación de una etapa de pasivación que contiene iones cromo (III) seguida de un sellado por un procedimiento de una sola etapa, en el que están combinadas la funcionalidad de una capa de pasivación que contiene iones cromo (III) y un sellado. Otro aspecto de la invención consiste en que puede prescindirse de las etapas de lavado necesarias habitualmente en los procedimientos de dos etapas conocidos por el estado de la técnica entre la aplicación de la pasivación que contiene iones cromo (III) y el sellado. Debido a ello se reduce claramente la cantidad de aguas residuales contaminadas con metal pesado. Además debe hacerse controlable la manipulación de silanos y otros alcóxidos metálicos, preparándose organosoles de manera separada en condiciones de reacción adecuadas para ello de estabilidad suficiente y propiedades de formación de películas y mezclándose tan sólo entonces con los componentes restantes de la solución de tratamiento (iones cromo (III), fuente de fosfato y otro componentes opcionales).

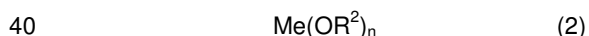
Para conseguir este objetivo, la invención proporciona un procedimiento para la generación de una capa de revestimiento protectora frente a la corrosión, en el que se pone en contacto una superficie que va a tratarse con una solución acuosa de tratamiento que contiene iones cromo (III) y al menos un compuesto de fosfato, en el que la proporción de la concentración de cantidad de sustancia (es decir, la concentración en mol/l) de iones cromo (III) con respecto a la concentración de cantidad de sustancia del al menos un compuesto de fosfato (con respecto a ortofosfato) ([iones cromo (III)] : [compuesto de fosfato]) se encuentra preferentemente entre 1 : 1,5 y 1 : 3. Además, esta solución de tratamiento contiene un organosol preparado de manera separada mediante hidrólisis y condensación que se obtiene mediante reacción

- de uno o varios alcoxisilanos de fórmula (1)



en la que los restos R representan de manera igual o distinta entre sí, respectivamente, un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 22 átomos de carbono y x es igual a 1, 2 o 3 y R¹ se refiere a un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 8 átomos de carbono y

- contiene uno o varios alcóxidos de fórmula (2)



en la que Me se refiere a Ti, Zr, Hf, Al, Si y n al nivel de oxidación de Me y R² se selecciona de grupos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, en el que la solución acuosa de tratamiento está libre de peróxidos inorgánicos y orgánicos.

45 Los compuestos de fosfato son oxocompuestos derivados de fósforo en el nivel de oxidación +V así como sus ésteres con restos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono así como las sales de los mono- y diésteres. Son compuestos de fosfato adecuados particularmente ésteres alquílicos del ácido fosfórico con grupos alquilo con hasta 12 átomos de carbono.

50 Son ejemplos de compuestos de fosfato adecuados ácido ortofosfórico (H₃PO₄) y sus sales, ácido polifosfórico y sus sales, ácido metafosfórico y sus sales, éster metílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster etílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster *n*-propílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster isopropílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster *n*-butílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster 2-butílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), éster *tert*-butílico del ácido fosfórico (mono-, di- y triéster), las sales de los mono- y diésteres mencionados así como pentóxido de difósforo y mezclas de estos compuestos. El término "sales" comprende no sólo las sales de los ácidos completamente desprotonados, sino sales en todos los niveles de protonación posibles, por ejemplo hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos.

La solución de tratamiento contiene preferentemente entre 0,2 g/l y 20 g/l de iones cromo (III), más preferentemente entre 0,5 g/l y 15 g/l de iones cromo (III) y de manera especialmente preferente entre 1 g/l y 10 g/l de iones cromo (III).

- 5 La proporción de la concentración de cantidad de sustancia de iones cromo (III) con respecto a la concentración de cantidad de sustancia del al menos un compuesto de fosfato (con respecto a ortofosfato) se encuentra entre 1 : 1,5 y 1 : 3, preferentemente entre 1 : 1,7 y 1 : 2,5.

10 Pueden añadirse iones cromo (III) a la solución de tratamiento o bien en forma de sales de cromo (III) inorgánicas tales como, por ejemplo, sulfato de cromo (III) básico, hidróxido de cromo (III), dihidrogenofosfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), nitrato de cromo (III), sulfato de potasio y cromo (III) o sales de cromo (III) de ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, metanosulfato de cromo (III), citrato de cromo (III) o pueden generarse mediante reducción de compuestos de cromo (VI) adecuados en presencia de agentes reductores adecuados. Los compuestos de cromo (VI) adecuados son, por ejemplo, óxido de cromo (VI), cromatos tales como cromato de potasio o sodio, dicromatos, tales como, por ejemplo, dicromato de potasio o sodio. Los agentes reductores adecuados para la generación *in situ* de iones cromo (III) son, por ejemplo, sulfitos tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, dióxido de azufre, fosfitos tales como, por ejemplo, hipofosfito de sodio, ácido fosforoso, peróxido de hidrógeno, metanol, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos hidroxidicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido glucónico, ácido cítrico y ácido málico.

La solución de tratamiento posee, preferentemente, un valor de pH entre pH 2 y pH 7, de manera especialmente preferente entre pH 2,5 y pH 6 y de manera muy especialmente preferente entre pH 2,5 y pH 3.

20 El organosol mencionado anteriormente puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación en sí conocidas del al menos un alcoxisilano según la fórmula (1). Por ejemplo, es posible mezclar un alcoxisilano según fórmula (1) con una solución acuosa ácida, de modo que se obtiene un hidrolizado transparente. Son ejemplos de restos R^1 en la fórmula (1) los restos alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo, arilalquilo, arilalqueno, alquenilarilo lineales y ramificados (preferentemente con respectivamente de 1 a 22 y particularmente de 1 a 16 átomos de carbono e incluyendo formas cíclicas) que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, nitrógeno o el grupo NR^2 (R^2 = hidrógeno o alquilo C_{1-14}) y pueden llevar uno o varios sustituyentes del grupo de los halógenos, grupos amino, amido, carboxi, hidroxilo, alcoxilo, alcoxycarbonilo, acriloxi, metacriloxi o epoxi. De manera especialmente preferente se encuentra entre los alcoxisilanos anteriores de fórmula (1) al menos uno en el que al menos un resto R dispone de una agrupación que puede realizar una reacción de poliadición (incluyendo polimerización) o policondensación. En caso de esta agrupación capacitada para la reacción de poliadición o policondensación se trata preferentemente de un grupo epoxi o enlaces múltiples carbono-carbono, siendo un grupo (met)acrilato un ejemplo especialmente preferente de las agrupaciones mencionadas en último lugar. Los alcoxisilanos especialmente preferentes según la fórmula (1) son aquellos en los que x es igual a 2 o 3 y particularmente es 3 y un resto R se refiere a ω -glicidiloxi-alquilo C_{2-6} o ω -(met)acriloxi-alquilo C_{2-6} . Son ejemplos de alcoxisilanos de este tipo el 3-glicidoxipropiltri(m)etoxisilano, 3,4-epoxibutiltri(m)etoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltri(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltri(m)etoxisilano y 2-(met)acriloxietiltri(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropildimetil(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildi(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropilmetildi(m)etoxisilano y 2-(met)acriloxietilmetil-di(m)etoxisilano.

40 Otro alcoxisilanos según la fórmula (1) que pueden usarse preferentemente en combinación con alcoxisilanos con las agrupaciones anteriores capacitadas para la reacción de poliadición o policondensación son, por ejemplo, hexadeciltri(m)etoxisilano, ciclohexiltri(m)etoxisilano, ciclopentiltri(m)etoxisilano, etiltri(m)etoxisilano, feniltri(m)etoxisilano, feniltri(m)etoxisilano, *n*-propiltri(m)etoxisilano, ciclohexil(m)etilmetoxisilano, dimetil(m)etoxisilano, diisopropildi(m)etoxisilano y fenilmetildi(m)etoxisilano.

45 En el transcurso de la reacción se mezcla entonces al menos un alcóxido según la fórmula (2) con el hidrolizado del al menos un alcoxisilano de la fórmula (1). Los alcóxidos según la fórmula (2) son muy reactivos, de modo que en ausencia de un complejante los componentes según las fórmulas (1) y (2) se hidrolizarían y se condensarían muy rápidamente en contacto con agua. Sin embargo, según la invención no es necesario usar los alcóxidos compatibles para la reacción directamente en forma complejada. Más bien es posible añadir el o los complejantes brevemente tras el inicio de la reacción de los componentes según las fórmulas (1) y (2).

50 Son ejemplos de alcóxidos según la fórmula (2) *sec*-butilato de aluminio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, isopropóxido de zirconio, propóxido de zirconio, butóxido de zirconio, metóxido de zirconio, tetraetoxisilano, tetrametoxisilano, tetrapropiloxisilano y tetrabutiloxisilano. En caso de los alcóxidos compatibles para la reacción según la fórmula (2) con Me= Al, Ti, Si, Zr y Hf, puede recomendarse sin embargo usar estos directamente en forma complejada, siendo ejemplos de complejantes adecuados los ácidos carboxílicos saturados así como insaturados y compuestos de 1,3-dicarbonilo, tales como ácido acético, ácido láctico, ácido metacrílico, acetilacetona y acetoacetato de etilo.

Igualmente adecuados como complejantes son etanolaminas así como alquilfosfatos, tales como trietanolamina, dietanolamina y butilfosfato. Son ejemplos de alcóxidos complejados de este tipo según la fórmula (2) los acetilacetatos de titanio, bisetilacetoacetatos de titanio, titanatos de trietanolamina, zirconatos de trietanolamina y dietilcitratos de zirconio. El complejante, particularmente un compuesto quelato, provoca una cierta complejación del

catión metálico, de modo que se reduce la velocidad de hidrólisis y condensación de los componentes según las fórmulas (1) y (2).

5 Como otro componente opcional, el organosol comprende un disolvente compatible con agua o miscible con agua con un punto de ebullición de al menos 150 °C. Por ejemplo, pueden usarse para ello dietilenglicol, trietilenglicol, butildiglicol, propilenglicoles, butilenglicoles y polietilenglicoles. El objetivo de los disolventes de alto punto de ebullición consiste en que puede conseguirse una estabilidad mejorada de los organosoles a cambio del alcohol de bajo peso molecular que se libera en la hidrólisis.

10 En una forma de realización preferente de la presente invención, el organosol está caracterizado porque la proporción en peso del componente según la fórmula (1) con respecto al componente según la fórmula (2) se encuentra en el intervalo entre 1 a 1 y 1 a 100, de manera especialmente preferente en el intervalo entre 1 a 1 y 1 a 25. Dado que el componente según la fórmula (2) sirve también como agente de reticulación para los alcoxisilanos según la fórmula (1), deberían estar presentes al menos en cantidades equimolares con respecto al componente según la fórmula (1) en los organosoles.

15 El organosol se añade a la solución de tratamiento según la invención con respecto a un contenido de sustancia activa del 25 % en el organosol en una cantidad de 1 g/l a 50 g/l, preferentemente de 3 g/l a 20 g/l y más preferentemente de 5 g/l a 15 g/l.

20 La solución de tratamiento puede contener adicionalmente (opcionalmente) uno o varios complejantes adicionales. Los otros complejantes adecuados son particularmente ligandos de quelatos orgánicos. Son ejemplos de otros complejantes adecuados los ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos hidroxipolicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos o ácidos hidroxifosfónicos. Son ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido ascórbico, ácido isocítrico, ácido gálico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido salicílico, ácido nicotínico, alanina, glicina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glutamina, lisina. Como ácidos hidroxifosfónicos es adecuado por ejemplo Dequest 2010™ (de Solutia, Inc.); como ácidos aminofosfónicos es adecuado por ejemplo Dequest 2000™ (de Solutia, Inc.).

25 Opcionalmente se añade a la solución de tratamiento para el aumento de la protección frente a la corrosión al menos un metal o metaloide tal como, por ejemplo, Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si. Estos elementos pueden añadirse en forma de sus sales o en forma de aniones complejos o de los correspondientes ácidos de estos aniones, tales como ácido hexafluorobórico, ácido hexafluorosilícico, ácido hexafluorotitanico o ácido hexafluorozircónico, ácido tetrafluorobórico o ácido hexafluorofosfórico o sus sales.

30 De manera especialmente preferente se añade zinc, que puede añadirse en forma de sales de zinc (II) tales como, por ejemplo, sulfato de zinc, cloruro de zinc, fosfato de zinc, óxido de zinc o hidróxido de zinc. Preferentemente se añaden a la solución de tratamiento entre 0,5 g/l y 25 g/l, de manera especialmente preferente entre 1 g/l y 15 g/l de Zn²⁺. La lista de compuestos de zinc indica únicamente ejemplos de compuestos adecuados según la invención, sin embargo no limita la cantidad de compuestos de zinc adecuados a las sustancias mencionadas.

35 La solución de tratamiento puede contener para la mejora de la formación de película sobre la superficie que va a tratarse y para el aumento de la hidrofobia de la superficie adicionalmente (opcionalmente) uno o varios polímeros solubles en agua o dispersables en agua, que se seleccionan del grupo compuesto por polietilenglicoles, polivinilpirrolidonas, poli(alcoholes vinílicos), poli(ácidos itacónicos), poliacrilatos y copolímeros de los monómeros que sirven respectivamente de base.

La concentración del al menos un polímero se encuentra preferentemente en el intervalo entre 50 mg/l y 20 g/l.

Mediante la adición de los polímeros mencionados a la solución de tratamiento se mejoran significativamente las propiedades de capa de la capa protectora frente a la corrosión depositada.

40 La solución de tratamiento puede contener adicionalmente (opcionalmente) uno o varios agentes humectantes. Debido a ello se consigue, particularmente en piezas complejas o en superficies que pueden humedecerse con más dificultad, una estructura de capa más uniforme y un mejor comportamiento de escurrimiento. Es especialmente ventajoso particularmente el uso de ésteres poliméricos fluoroalifáticos tales como, por ejemplo, Fluorad FC-4432™ (de 3M).

45 La solución de tratamiento puede contener adicionalmente (opcionalmente) uno o varios lubricantes. Debido a ello pueden ajustarse de manera controlada los valores de rozamiento deseados de las superficies preparadas con el procedimiento según la invención. Ciertos lubricantes adecuados son, por ejemplo, siloxanos modificados con poliéter, emulsiones de cera de poliéter, alcoholes etoxilados, PTFE, PVDF, copolímeros de etileno, emulsiones de parafina, emulsiones de cera de polipropileno, MoS₂ y dispersiones del mismo, WS₂ y emulsiones del mismo, polietilenglicoles, polipropileno, ceras duras de Fischer-Tropsch, ceras duras micronizadas y sintéticas, grafito, jabones metálicos y poliurea. Los lubricantes especialmente preferentes son PTFE, ceras duras micronizadas y emulsiones de cera de poliéter.

Los lubricantes opcionales se añaden en una cantidad de 0,1 g/l a 300 g/l, preferentemente de 1 g/l a 30 g/l a la solución de tratamiento según la invención.

Las superficies tratadas según la invención son superficies metálicas, preferentemente que contienen zinc, y que contienen zinc que están dotadas opcionalmente de una capa de conversión que contiene cromo (III).

- 5 Mediante el procedimiento según la invención se deposita sobre la superficie tratada una capa que contiene iones cromo (III), fosfato(s), una red orgánica de silicio/metal así como opcionalmente otros iones metálicos, tales como, por ejemplo, iones zinc, y opcionalmente uno o varios componentes poliméricos.

10 La puesta en contacto de la solución de tratamiento con la superficie que ha de tratarse puede realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención según procedimientos en sí conocidos, particularmente mediante inmersión.

La temperatura de la solución de tratamiento se encuentra preferentemente entre 10 °C y 90 °C, más preferentemente entre 20 °C y 80 °C, de manera especialmente preferente entre 25 °C y 50 °C.

La duración de la puesta en contacto se encuentra preferentemente entre 0,5 s y 180 s, más preferentemente entre 5 s y 60 s, lo más preferentemente entre 10 s y 30 s.

- 15 La solución de tratamiento puede prepararse antes de la realización del procedimiento según la invención mediante dilución de una solución de concentrado correspondientemente más concentrada.

Los objetos tratados según la invención ya no se lavan tras la puesta en contacto, sino que se secan directamente.

20 El procedimiento según la invención conduce a una elevada protección frente a la corrosión en objetos que presentan una superficie que contiene zinc. En el caso de superficies completamente metálicas de zinc y aleaciones de zinc que se obtienen mediante procedimientos tales como deposición galvánica, galvanización por inmersión en caliente, deposición mecánica y sherardización puede usarse igualmente el procedimiento según la invención. En otra forma de realización de la invención se usa el procedimiento según la invención tras la aplicación de una denominada capa de conversión (véase el documento WO 02/07902 A2) sobre superficies completamente metálicas de zinc y aleaciones de zinc. Las capas de conversión pueden depositarse a partir de soluciones de tratamiento que
25 contienen, por ejemplo, iones cromo (III) y un agente oxidante.

30 En otra forma de realización se usa el procedimiento según la invención en superficies completamente metálicas de zinc y aleaciones de zinc tras una activación oxidativa. Esta activación oxidativa consiste, por ejemplo, en sumergir el sustrato galvanizado en una solución acuosa que contiene un agente oxidante. Los agentes oxidantes adecuados para ello son nitratos y ácido nítrico, peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos y perboratos. En el caso de los denominados revestimientos de láminas de zinc se usa el procedimiento según la invención directamente tras la aplicación y curado del revestimiento de láminas de zinc.

Ejemplos

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

- 35 Se revistieron piezas de muestra de acero en primer lugar en un procedimiento galvánico débilmente ácido (Unizinc ACZ 570 de Atotech Deutschland GmbH) con una capa de zinc de 8-10 µm de espesor y se lavaron con agua desmineralizada.

A continuación se dotaron las piezas de muestra de una capa de conversión que contenía iones cromo (III) y nitrato (EcoTri® HC2 de Atotech Deutschland GmbH) y se secaron.

- 40 A continuación se aplicó una solución de tratamiento (= solución de tratamiento A) con un valor de pH de 3,9 que contenía los siguientes componentes:

45	4,5 g/l	de Cr ³⁺	de hidróxido de cromo (III)
	18 g/l	de PO ₄ ³⁻	de ácido ortofosfórico
	5,5 g/l	de Zn ²⁺	de óxido de zinc
	11 g/l		de ácido cítrico

Después se secaron las piezas de muestra así revestidas.

Se comprobó la estabilidad frente a la corrosión (formación de corrosión roja según la norma EN ISO 9227) con un ensayo en niebla salina neutro. La formación de corrosión roja se observó tras 864 h.

Ejemplo 1

Se revistieron piezas de muestra de acero en un procedimiento galvánico débilmente ácido (Unizinc ACZ 570 de Atotech Deutschland GmbH) con una capa de zinc de 8-10 μm de espesor y se lavaron con agua desmineralizada.

5 Después se dotaron las piezas de muestra de una capa de conversión que contenía iones cromo (III) y nitrato (EcoTri@HC2 de Atotech Deutschland GmbH) y se secaron.

A continuación se aplicó una solución de tratamiento según la invención con un valor de pH de 2,8 que contenía los siguientes componentes:

10 4,5 g/l de Cr^{3+} de hidróxido de cromo (III)
18 g/l de PO_4^{3-} de ácido orto-fosfórico
5,5 g/l de Zn^{2+} de óxido de zinc
11 g/l de ácido cítrico
50 g/l de un organosol con un contenido de sustancia activa del 25 % (en % en peso) que se preparó a partir de tetraetoxisilano como alcoxisilano según la fórmula (1) y 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano como alcóxido metálico según la fórmula (2).

15 Después se secaron las piezas de muestra así revestidas.

Se comprobó la estabilidad frente a la corrosión (formación de corrosión roja según la norma EN ISO 9227) con un ensayo en niebla salina neutro. La formación de corrosión roja se observó tras 1500 h.

Ejemplo 2

20 Se revistieron piezas de muestra de acero con ayuda de una solución de tratamiento que contenía láminas de zinc (Zintek® 800 WD1 de Atotech Deutschland GmbH) con una capa que contenía láminas de zinc de 10 μm de espesor.

A continuación se aplicó la solución de tratamiento según la invención del ejemplo 1 y se secaron las piezas de muestra así revestidas.

25 Se comprobó la estabilidad frente a la corrosión (formación de corrosión roja según la norma EN ISO 9227) con un ensayo en niebla salina neutro. La formación de corrosión roja se observó tras 3500 h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación de una capa de revestimiento protectora frente a la corrosión, en el que una superficie que va a tratarse se pone en contacto con una solución acuosa de tratamiento que contiene

- 5
- iones cromo (III),
 - al menos un compuesto de fosfato y
 - un organosol preparado mediante hidrólisis y condensación que se obtiene mediante reacción de uno o varios alcóxidos de la fórmula (1)



10 en la que los restos R representan de manera igual o distinta entre sí, respectivamente, un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 22 átomos de carbono y x es igual a 1, 2 o 3 y R¹ representa un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido con 1 a 8 átomos de carbono, y uno o varios alcóxidos de la fórmula (2)



15 en la que Me representa Ti, Zr, Hf, Al, Si, y n representa el nivel de oxidación de Me y R² se selecciona de grupos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, en el que la solución acuosa de tratamiento está libre de peróxidos inorgánicos y orgánicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción de la concentración de cantidad de sustancia de iones cromo (III) con respecto a la concentración de cantidad de sustancia del al menos un compuesto de fosfato en la solución acuosa de tratamiento (con respecto a ortofosfato) se encuentra entre 1 : 1,5 y 1 : 3.

20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el al menos un compuesto de fosfato en la solución acuosa de tratamiento se selecciona del grupo compuesto por ácido ortofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metafosfórico, las sales de estos ácidos, los ésteres de estos ácidos con restos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono así como mezclas de estos compuestos.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la concentración de los iones cromo (III) en la solución acuosa de tratamiento se encuentra en el intervalo entre 0,2 g/l y 20 g/l.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un alcóxido según la fórmula (1) se selecciona del grupo compuesto por trialcóxidos y dialcóxidos y R¹ representa grupos hidrocarburo iguales o distintos, unidos a través de un átomo de C al átomo de silicio, dado el caso ramificados, que están interrumpidos por oxígeno, nitrógeno o el grupo NR², con R² igual a hidrógeno o alquilo C₁ a C₆ y pueden llevar uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo de los halógenos y dado el caso de los grupos amino, amido, carboxi, acriloxi, metacriloxi y epoxi.

35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el al menos un alcóxido según la fórmula (1) se selecciona del grupo compuesto por 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3,4-epoxibutiltrimetoxisilano, 3,4-epoxibutiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que Me es silicio en al menos un compuesto según la fórmula (2).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el organosol contiene un disolvente miscible con agua con un punto de ebullición de al menos 150 °C.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el organosol contiene adicionalmente uno o varios complejantes seleccionados del grupo compuesto por ácidos carboxílicos saturados e insaturados, compuestos de 1,3-dicarbonilo, etanolaminas, alquilfosfatos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos hidroxipolicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos o ácidos hidroxifosfónicos y ácidos aminofosfónicos.

45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la solución acuosa de tratamiento contiene al menos otro complejante que se selecciona del grupo compuesto por ácido acético, ácido metacrílico, acetilacetona, éster etílico del ácido acetoacético, trietanolamina, dietanolamina, butilfosfato, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido ascórbico, ácido isocítrico, ácido gálico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido salicílico, ácido nicotínico, alanina, glicina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glutamina y lisina.

50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la solución de tratamiento contiene adicionalmente uno o varios polímeros solubles en agua o dispersables en agua seleccionados del grupo compuesto por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polivinilpirrolidonas, poli(alcoholes vínicos), poli(ácidos itacónicos), poli(acrilatos) y copolímeros de los monómeros que sirven respectivamente de base.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la solución acuosa de tratamiento contiene adicionalmente al menos un lubricante.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la solución acuosa de tratamiento contiene adicionalmente uno o varios metales o metaloides seleccionados del grupo compuesto por Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si y P.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el metal o metaloide se ha añadido a la solución de tratamiento en forma de una de sus sales o en forma de un anión complejo o de los correspondientes ácidos de estos aniones, tales como ácido hexafluorobórico, ácido hexafluorosilícico, ácido hexafluorotitánico o ácido hexafluorozircónico, ácido tetrafluorobórico o ácido hexafluorofosfórico o sus sales.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el valor de pH de la solución acuosa de tratamiento se encuentra entre pH 1,5 y pH 9.