

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 291**

51 Int. Cl.:

C23C 22/73 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2002 E 02709548 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 1368507**

54 Título: **Proceso de tratamiento de artículos polimetálicos**

30 Prioridad:

16.02.2001 US 269467 P

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

22.05.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**CARLSON, LAWRENCE, R.;
DOLAN, SHAWN, E. y
KAY, MICHAEL, J.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 462 291 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

Proceso de tratamiento de artículos polimetálicos

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere al tratamiento de artículos polimetálicos que usan un sistema de recubrimiento en dos etapas. Más en particular, la presente invención se refiere a un proceso en dos etapas para el tratamiento de uno o más artículos polimetálicos con una primera composición de recubrimiento adecuada para la formación de un recubrimiento de conversión sobre metales a base de acero y cinc, seguido por una segunda composición de recubrimiento adecuada para la formación de un recubrimiento de conversión sobre un metal a base de aluminio. Más en particular, la presente invención se refiere al tratamiento de uno o más artículos polimetálicos en una línea de recubrimiento de conversión con una composición de recubrimiento de fosfato y una composición de recubrimiento de compuesto cerámico.

2. Antecedentes de la técnica

20 La aplicación de recubrimientos de conversión, en general, es un método muy conocido para dotar a los metales y sus aleaciones con una o más capas o recubrimientos que confieren una mayor resistencia a la corrosión y adhesión de los acabados/recubrimientos aplicados posteriormente (es decir, pinturas, lacas, barnices, etc.) a los metales. Muchos procesos de tratamiento de línea de metales contienen una pluralidad de artículos polimetálicos. Por artículos polimetálicos, se quiere decir (1) un artículo que tiene superficies de metal a base de acero y/o cinc junto con superficies de metal a base de aluminio, (2) al menos un primer artículo que tiene superficies de metal a base de acero y/o cinc y al menos un segundo artículo que tiene superficies fabricadas de metal a base de aluminio, o (3) tanto (1) como (2) descritos anteriormente. Históricamente, las líneas de pretratamiento que han utilizado de forma predominante sustratos de metales pesados (es decir, que tiene típicamente una composición de línea inferior al 10-20 % de metal ligero tal como metal a base de aluminio) han implementado la técnica de recubrimiento de conversión de fosfato de cinc. El uso de recubrimientos de conversión de fosfato de cinc para el tratamiento de metales que predominantemente han sido metales pesados ha tenido un éxito relativo. No obstante, puesto que los artículos de metales ligeros cada vez son más habituales en automóviles y otros productos, se ha incrementado la cantidad relativa, o porcentaje de artículos de metales ligeros que requieren tratamiento. En muchos casos, el porcentaje del área superficial de metales ligeros en la línea de tratamiento puede ser de hasta el 75-85 % o superior de todos los artículos metálicos que pasan a través de la línea de tratamiento. Se ha observado que las composiciones recubrimiento de conversión de fosfato de cinc presentan dificultades a la hora de proporcionar y mantener un recubrimiento de conversión adecuado sobre superficies a base de aluminio cuando las superficies a base de aluminio comprenden una proporción sustancial, tal como superior al 20-40 %, de superficies metálicas que han sido procesadas/tratadas. Esto es debido a que la contaminación por aluminio elimina el fluoruro y puede ayudar a la precipitación de residuos de fosfato de cinc, lo que puede reducir la concentración de cinc.

45 El documento EP-A-0410497 desvela un proceso para la protección frente a la corrosión de superficies metálicas en las que en primer lugar se habían pulverizado sustratos de acero, acero galvanizado y aleaciones aluminio con una solución de fosfatación de cinc y a continuación se aclaran con una solución de fluorocirconato de aluminio.

50 El documento WO 99/12661 desvela un proceso para el tratamiento de artículos polimetálicos en el que el artículo se expone en primer lugar a una solución de fosfatación de cinc para formar un recubrimiento de conversión sobre las superficies de cinc y hierro. A continuación se forma un recubrimiento de conversión sobre el aluminio al exponer el artículo tratado a una solución que contiene un fluoruro de circonio o titanio. El documento DE 19735314 enseña un proceso similar en el que el artículo polimetálico puede comprender además superficies de magnesio.

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de recubrimiento multietapa para tratar eficazmente uno o más artículos polimetálicos, independientemente de la cantidad relativa de superficies a base de aluminio, en el que los recubrimientos previos permanecen esencialmente intactos debido a los recubrimientos posteriores.

Sumario de la invención

60 Se ha comprobado que el tratamiento de artículos polimetálicos mediante (i) la exposición de los artículos a una composición de fosfatación capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre metales a base de acero y cinc, y (ii) la exposición de los artículos a un tratamiento con un compuesto cerámico que comprende agua y (A) un producto de interacción química entre (1) una cantidad, toda ella que se disuelve en agua, de un primer componente reactivo inicial seleccionado del grupo que consta de fluoruros de los elementos titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño; y (2) una cantidad, que se puede disolver, dispersar o disolver y dispersar en agua, de un segundo componente reactivo inicial seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño y todos los óxidos, hidróxidos, y carbonatos de cualquiera de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño es particularmente eficaz en el tratamiento de artículos

polimetálicos que pasan a través de una línea de tratamiento durante un período de tiempo prolongado, independientemente de la cantidad relativa de superficies a base de aluminio que pasan a través de la línea de tratamiento.

- 5 El objeto de la presente invención se ve reflejado de esta forma mediante un método de recubrimiento multietapa según la reivindicación 1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 10 La presente invención es particularmente útil en el tratamiento de artículos polimetálicos fabricados de uno o varios metales a base de acero (hierro) y/o cinc, y metales a base de aluminio, en particular cuando el área superficial del metal a base de aluminio comprende más del 20 %, más preferentemente más del 35 %, e incluso más preferentemente más del 50 % del área superficial total de la suma de los artículos polimetálicos que pasan a través de una línea de tratamiento. Los artículos se tratan de acuerdo con la presente invención mediante el tratamiento de los artículos con una composición de recubrimiento adecuada para proporcionar un recubrimiento de conversión sobre los metales a base de acero y cinc, seguido por el tratamiento de los artículos metálicos con un recubrimiento de conversión capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre los artículos metálicos a base de aluminio. Los metales que se puede procesar de acuerdo con la invención para proporcionar artículos recubiertos que tienen una buena resistencia a la corrosión incluyen, pero no están limitados a, acero, acero galvanizado, aluminio, aleaciones aluminio y aluminio galvanizado.

La composición de recubrimiento adecuada para proporcionar un recubrimiento de conversión sobre artículos metálicos a base de acero y cinc comprende una composición de recubrimiento de fosfatación, y más preferentemente una composición de recubrimiento de fosfato de cinc o una composición de recubrimiento de fosfatación de hierro.

Las composiciones recubrimiento de fosfato de cinc adecuadas y su modo de utilización incluyen lo desvelado en las patentes de Estados Unidos nº 4.961.794 y 4.838.957, cuyas divulgaciones completas, excepto en la medida en que puedan ser inconsistentes con cualquier afirmación explícita en el presente documento, se incorporan aquí por referencia.

Las composiciones recubrimiento de fosfatación de hierro adecuadas y su modo de utilización incluyen aquellos desvelados en las patentes de Estados Unidos nº 5.073.196 y 4.149.909, cuyas divulgaciones completas, excepto en la medida en que puedan ser inconsistentes con cualquier afirmación explícita en el presente documento, se incorporan aquí por referencia.

Una composición ácida acuosa de fosfato de cinc particularmente preferida que se puede usar en la invención comprende:

- 40 (a) de 0,1 a 1,5 g/l, preferentemente de 0,5 a 1,4 g/l de iones cinc;
 (b) de 5 a 50 g/l, preferentemente de 10 a 30 g/l de iones fosfato;
 (c) de 0,2 a 4 g/l, preferentemente de 0,6 a 3 g/l de iones manganeso;
 (d) al menos 0,05 g/l, preferentemente de 0,1 a 3 g/l de iones fluoruro;
 (e) menos de 0,5 g/l de iones cloruro, y
 45 (f) un acelerador de fosfatación (acelerador de recubrimiento de conversión).

Cuando el contenido de los iones cinc en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención es inferior a 0,1 g/l, no se forma una película de fosfato uniforme sobre las superficies a base de hierro. Cuando el contenido de iones cinc es superior a 1,5 g/l en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención, entonces tanto sobre las superficies a base de hierro como a base de cinc se produce la formación continua de la película de fosfato, provocando la acumulación de la película, con el resultado de que la película muestra una disminución en la adhesión y deja de ser adecuada como sustrato para la electrodeposición catiónica.

Cuando el contenido de iones fosfato en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención es inferior a 5 g/l, hay propensión a que se genere una película de fosfato no uniforme. Cuando el contenido de iones fosfato es superior a 50 g/l en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención no se producen beneficios adicionales, y por tanto el uso de cantidades adicionales de compuestos químicos de fosfato es económicamente desfavorable.

60 Cuando el contenido de iones manganeso es inferior a 0,2 g/l en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención, el contenido de manganeso en la película de fosfato formada sobre superficies a base de cinc es muy pequeño; por tanto la adhesión entre el sustrato a base de cinc y el recubrimiento después de la electrodeposición catiónica se vuelve insuficiente. Cuando hay presentes iones manganeso en una cantidad superior a 4 g/l en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención, no se obtienen efectos beneficiosos adicionales para el recubrimiento, y la solución forma un exceso de precipitados, haciendo imposible obtener una solución estable.

Se prefiere que el contenido de manganeso en la película de fosfato formada sobre los artículos metálicos a base de acero, y cinc esté en el intervalo de entre el 1 y el 20 % en peso, en base al peso de la película, con el fin de obtener una película de fosfato que presente los requisitos de rendimiento para la electrodeposición catiónica. El contenido de manganeso en la película de fosfato se puede determinar de acuerdo con procedimientos convencionales, es decir, AA (espectroscopía de absorción atómica) o ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente).

Cuando la cantidad de iones fluoruro en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención es inferior a 0,05 g/l, no se puede conseguir ni la micronización de la película de fosfato, ni la mejora de la resistencia a la corrosión después del recubrimiento, ni el tratamiento de fosfatación a una temperatura reducida. Es importante tener al menos 0,05 g/l de iones fluoruro en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención para atrapar el aluminio disuelto en la solución de fosfatación. Los iones fluoruro pueden estar presentes en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención en una cantidad por encima de 3 g/l, pero su uso en dichas cantidades no proporciona beneficios adicionales, y por tanto el uso de cantidades adicionales de iones fluoruro es económicamente desfavorable. Preferentemente, los iones fluoruro están contenidos en forma de complejo de iones fluoruro, por ejemplo, iones fluoroborato o iones fluorosilicato, aunque también se pueden usar los propios iones F.

Si se emplean iones cloruro en las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la invención, se prefiere que su concentración no alcance o supere los 0,5 g/l puesto que se ha comprobado que cuando la concentración de iones cloruro en la solución de fosfatación de cinc alcanza o supera los 0,5 g/l (500 ppm), se puede producir un ataque químico excesivo que puede producir puntos blancos no deseables sobre las superficies de cinc y la disolución excesiva de los sustratos/artículos a base de aluminio que están siendo co-procesados. Aunque la presencia de los propios iones clorato puede no provocar directamente la aparición de puntos blancos, gradualmente se transforman en iones cloruro y se acumulan en esa forma en el líquido del baño, generando así los puntos blancos mencionados anteriormente. Además, se ha comprobado que la combinación de iones manganeso y fluoruro es eficaz para la formulación de soluciones fosfatación de cinc que no contienen iones clorato.

En las soluciones fosfatación de cinc que se pueden usar en la invención, es preferible que la relación ponderal de iones cinc a iones fosfato sea de 1:(10 a 30). A esta relación, se obtiene una película de fosfato uniforme sobre los artículos a base de acero y cinc que presentan todos los requisitos de rendimiento necesarios para la electrodeposición catiónica. La relación ponderal de iones cinc a iones manganeso en las soluciones de fosfato de cinc que se pueden usar en la invención preferentemente es de 1:(0,5 a 2). A esta relación es posible obtener, de forma económica, una película de fosfato que contiene la cantidad necesaria de manganeso y que presenta todos los efectos beneficiosos ofrecidos por la presente invención.

En las soluciones fosfatación de cinc que se pueden usar en la invención es deseable que las soluciones tengan una acidez total de 10 a 50 puntos, una acidez libre de 0,3 a 2,0 puntos, y una relación ácida de 10 a 50. Con la acidez total en el intervalo anterior se puede obtener de forma económica una película de fosfato, y con la acidez libre en el intervalo anterior se puede obtener la película de fosfato de manera uniforme sin un ataque químico excesivo de la superficie metálica. Se pueden conseguir ajustes en la solución para obtener y mantener los puntos y relaciones anteriores mediante el uso de un hidróxido de un metal alcalino o un hidróxido de amonio, según se requiera.

Las fuentes de los principios de las soluciones fosfatación de cinc de la invención incluyen las siguientes: en cuanto a los iones cinc; óxido de cinc, carbonato de cinc, nitrato de cinc, etc.; en cuanto a los iones fosfato; ácido fosfórico, fosfato de cinc, monohidrógeno fosfato de cinc, dihidrógeno fosfato de cinc, fosfato de manganeso, monohidrógeno fosfato de manganeso; dihidrógeno fosfato de manganeso, etc.; en cuanto a los iones manganeso, carbonato de manganeso, óxido de manganeso, nitrato de manganeso, los compuestos de fosfato de manganeso anteriores, etc.; en cuanto a los iones fluoruro; ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico, ácido fluorosilícico, ácido fluorotitánico, y sus sales de metales (por ejemplo, sal de cinc, sal de níquel, etc., sin embargo, se excluye la sal de sodio, ya que no produce el efecto deseado); y en cuanto al acelerador de fosfatación; nitrito de sodio, nitrito de amonio, m-nitrobencenosulfonato sódico, m-nitrobenzoato sódico, peróxido de hidrógeno acuoso, ácido nítrico, nitrato sódico, nitrato de cinc, nitrato de manganeso, nitrato de níquel, nitrato férrico, hidroxilamina (y sus sales y precursores), etc.

Las soluciones fosfatación de cinc que se pueden usar en la invención además pueden contener, como principio opcional, iones níquel. El contenido de los iones níquel preferentemente debe ser de 0,1 aproximadamente a 4 g/l aproximadamente, preferentemente de 0,3 aproximadamente a 2 g/l aproximadamente. Cuando los iones níquel están presentes con los iones manganeso, se mejora adicionalmente el comportamiento de la película de fosfato resultante, es decir, se mejora adicionalmente la adhesión y la resistencia a la corrosión del recubrimiento obtenido después de la electrodeposición catiónica. En soluciones fosfatación de cinc que contienen iones níquel, la relación ponderal de iones cinc a la suma de los iones manganeso y los iones níquel es, de manera deseable, 1:(0,5 a 5,0), preferentemente 1:(0,8 a 2,5). La fuente de suministro de iones níquel puede ser, por ejemplo, carbonato de níquel, nitrato de níquel, fosfato de níquel, etc.

La etapa de fosfatación de superficies metálicas mediante el uso de las soluciones fosfatación de cinc que se pueden usar en la invención se puede llevar a cabo mediante tratamiento por pulverización, tratamiento de inmersión

o mediante una combinación de dichos tratamientos. El tratamiento por pulverización normalmente se puede realizar pulverizando durante 5 o más segundos con el fin de formar una película de fosfato adecuada que presente las características de rendimiento deseadas. En cuanto a este tratamiento de pulverización, se puede llevar a cabo un tratamiento usando un ciclo que comprende en primer lugar un tratamiento de pulverización de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente a 30 segundos, seguido por la interrupción del tratamiento de aproximadamente 5 a 30 segundos y a continuación un nuevo tratamiento de pulverización durante al menos 5 segundos con un tiempo total de tratamiento de pulverización de al menos 40 segundos. Este ciclo se puede realizar una vez o más de una vez.

El tratamiento de inmersión es una realización que es más preferible que el tratamiento de pulverización en el proceso de fosfatación de cinc de la presente invención. Con el fin de formar una película de fosfato adecuada que presente las características de comportamiento deseadas, el tratamiento de inmersión normalmente se realiza durante al menos 15 segundos, preferentemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente a 120 segundos. Además, el tratamiento se puede llevar a cabo en primer lugar mediante el tratamiento de inmersión durante al menos 15 segundos y a continuación el tratamiento de pulverización durante al menos 2 segundos. De manera alternativa, el tratamiento se puede realizar mediante un primer tratamiento de pulverización durante al menos 5 segundos, y a continuación el tratamiento de inmersión durante al menos 15 segundos. La última combinación de un primer tratamiento de inmersión y a continuación el tratamiento de pulverización es especialmente ventajosa para artículos que tienen formas complicadas como la carrocería de un automóvil. Para dichos artículos, es preferible realizar en primer lugar un tratamiento de inmersión de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 90 segundos, y a continuación llevar a cabo el tratamiento de pulverización de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 45 segundos. En este proceso, es ventajoso realizar el tratamiento de pulverización durante tanto tiempo como sea posible dentro de las limitaciones la línea de producción del automóvil, con el fin de eliminar los residuos que se adhieren al artículo durante la fase del tratamiento de inmersión. En el tratamiento de pulverización, una presión de pulverización adecuada está entre 0,6 y 2 kg/cm²G.

En la fase de fosfatación, la temperatura de tratamiento puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C y preferentemente de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 60 °C. Este intervalo de temperaturas es aproximadamente de 10 °C a 15 °C inferior al que se utiliza en los procesos de la técnica anterior. No se deberían usar temperaturas de tratamiento por debajo de 30 °C debido a un incremento inaceptable en el tiempo necesario para producir un recubrimiento aceptable. Por el contrario, cuando la temperatura de tratamiento es demasiado elevada, el acelerador de fosfatación se puede descomponer y se puede formar un exceso de precipitado provocando que los componentes de la solución se desequilibren, haciendo difícil obtener películas de fosfato satisfactorias.

Como se ha descrito anteriormente, un modo de tratamiento preferido en el proceso de recubrimiento de fosfato preferido de la presente invención es un tratamiento de inmersión o un tratamiento combinado usando un primer tratamiento de inmersión y a continuación un tratamiento de pulverización.

Un procedimiento adecuado de aplicación de un recubrimiento de fosfato de cinc a superficies metálicas es el siguiente:

La superficie metálica se somete en primer lugar a un tratamiento de pulverización y/o un tratamiento de inmersión con un agente desengrasante alcalino a una temperatura de 50 °C a 60 °C durante 2 minutos seguido del lavado con agua corriente; el tratamiento de pulverización y/o tratamiento de inmersión con un acondicionador superficial a temperatura ambiente de 10 a 30 segundos; el tratamiento de inmersión con una solución de fosfato de cinc a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C durante al menos 15 segundos y el lavado con agua corriente y a continuación con agua desionizada, en ese orden.

La película de fosfato formada mediante las soluciones fosfato de cinc que se pueden usar en la presente invención es una película de tipo fosfato de cinc. Dichas películas formadas sobre superficies metálicas a base de hierro y a base de cinc contienen aproximadamente 25 a aproximadamente 40 % en peso de cinc, de aproximadamente 3 a aproximadamente 11 % en peso de hierro, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de manganeso, y de 0 a aproximadamente 4 % en peso de níquel. Se prefiere que la masa total del recubrimiento de fosfato de cinc seco en su posición sobre las superficies metálicas a base de hierro sea de 300-2.000 mg/m², y más preferentemente de 500-1500 mg/m². También se prefiere que la masa total del recubrimiento de fosfato de cinc seco en su posición sobre las superficies metálicas a base de cinc sea de 700-4.000 mg/m², y más preferentemente de 1.000-3.000 mg/m².

Las películas de fosfato sobre sustratos a base de aluminio tienen una aplicación muy limitada, en particular debido a que se incrementa la exposición de los artículos metálicos a base de aluminio a la fuente de recubrimiento de fosfato (es decir, el baño) puesto que la exposición de proporciones elevadas del área superficial del sustrato de aluminio al recubrimiento de fosfato provoca que se generen grandes cantidades de contaminantes, en concreto iones aluminio, que dificultarán enormemente y retrasarán la formación del recubrimiento de fosfato haciéndolo comercialmente inviable y produciendo a la larga la incapacidad de formar recubrimientos cristalinos adecuados de fosfato sobre el artículo de aluminio.

Después de que los artículos metálicos se hayan sometido al tratamiento con fosfato, a continuación se someten, preferentemente sin secado posterior, durante un período de tiempo relativamente corto a un segundo tratamiento con una composición de recubrimiento con el fin de proporcionar, al menos, un recubrimiento de conversión adecuado sobre las superficies metálicas a base de aluminio. La segunda composición de recubrimiento adecuada para proporcionar un recubrimiento de conversión sobre las superficies metálicas a base de aluminio comprende una composición de tratamiento de un compuesto cerámico. Una composición de tratamiento de un compuesto orgánico se define en el presente documento como una composición capaz de formar un recubrimiento de conversión sobre una superficie metálica a base de aluminio que tiene un carácter predominantemente inorgánico (a pesar de que una pequeña cantidad del recubrimiento, por ejemplo, inferior al 40 % en peso, más preferentemente inferior al 30 % en peso, pueda ser orgánica, por ejemplo, un polímero y/o una resina).

La composición de tratamiento de un compuesto cerámico para su uso en esta invención comienza con una composición precursora que comprende, preferentemente consta esencialmente de, o más preferentemente consta de agua y:

- (1) un primer componente reactivo inicial de al menos un fluoroácido disuelto de un elemento seleccionado del grupo que consta de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño; y
- (2) un segundo componente reactivo inicial de una o más formas finamente divididas disueltas, dispersas, o tanto disueltas como dispersas de (i) elementos seleccionados del grupo que consta de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño y (ii) todos los óxidos, hidróxidos, y carbonatos de cualquiera de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño.

Se hace que estos componentes (1) y (2) reactivos iniciales necesarios interaccionen químicamente de tal manera que produzcan una composición homogénea. Si el componente (2) reactivo inicial está presente en dispersión en lugar de en solución, como se prefiere de forma general, la composición precursora normalmente no será ópticamente transparente, y la finalización de la interacción deseada viene indicada por la clarificación de la composición. Si los componentes (1) y (2) reactivos, como se han definido anteriormente, están los dos presentes en la composición acuosa precursora en concentraciones suficientemente elevadas, se pueden producir interacciones químicas adecuadas entre ellos a temperaturas ambientales normales (es decir, 20-25 °C) con un tiempo práctico de reacción de 24 horas o inferior, en particular si el componente (2) se disuelve o se dispersa en una forma dividida muy fina. La agitación mecánica puede ser útil para acelerar la interacción química deseada y si es así, se usa preferentemente. El calentamiento, incluso a temperaturas relativamente bajas tales como 30 °C, con frecuencia es útil para acelerar la interacción química deseada, y si es así también se prefiere. (Se cree que la interacción química necesaria es más probable que produzca complejos de oxifluoro de los elementos o sus compuestos del componente (2) reactivo inicial necesario, pero la invención no está limitada por dicha teoría). La interacción química deseada entre los componentes (1) y (2) de la composición mixta elimina o al menos reduce notablemente toda tendencia a la sedimentación de una fase dispersa que de lo contrario se podría producir tras un largo periodo de almacenamiento de la mezcla inicial de agua y los componentes (1) y (2) como se ha definido anteriormente.

Las composiciones resultantes de la interacción química de (1) y (2) como se ha descrito anteriormente pueden y con frecuencia preferentemente contienen otros componentes opcionales. Entre estos componentes opcionales preferidos con mayor frecuencia se encuentran polímeros solubles o dispersables en agua, que preferentemente se seleccionan del grupo que consta de: (1) polímeros de uno o más de x -(N-R¹-N-R²-aminometil)-4-hidroxi-estirenos, en la que x (el número de posición de la sustitución) = 2, 3, 5 o 6, R¹ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, y R² representa un grupo sustituyente conforme a la fórmula general H(CHOH)_nCH₂, en la que n es un número entero entre 1 y 7, preferentemente entre 3 y 5 (estos polímeros se describen inmediatamente más arriba en términos estructurales formales, pero generalmente se preparan, de hecho, mediante el injerto de los grupos aminometil sustituidos sobre algunos o todos los anillos aromáticos de un polímero de 4-hidroxiestireno sencillo, como se enseña en la patente de Estados Unidos 5.068.299 del 26 de noviembre de 1991 de Lindert y col., cuya divulgación completa, excepto en la medida en que pueda ser inconsistente con cualquier afirmación explícita en el presente documento, se incorpora aquí por referencia); (2) resinas epoxi, en particular los polímeros de diglicidiléter de bisfenol A, opcionalmente protegidos en sus extremos con grupos no polimerizables y/o que tienen algunos grupos epoxi hidrolizados en grupos hidroxilo, y (3) polímeros de los ácidos acrílico y metacrílico y sus sales.

Otro componente opcional en la composición de tratamiento de un compuesto cerámico de acuerdo con esta invención se puede seleccionar del grupo que consta de óxidos, carbonatos, e hidróxidos solubles en agua de los elementos Ti, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge, y Sn. El carbonato básico de circonio es un ejemplo preferido de este tipo de componente opcional. Este componente, así como el otro componente opcional que se describe en el párrafo inmediatamente anterior, en general preferentemente no está presente en la mezcla precursora de agua y componentes (1) y (2) reactivos iniciales necesarios antes de que se complete la interacción química que convierte esta mezcla en una mezcla homogénea estable como se ha descrito anteriormente.

La composición de tratamiento de un compuesto cerámico resultante es adecuada para el tratamiento de superficies metálicas a base de aluminio y superficies metálicas a base de acero y cinc recubiertas con fosfato para conseguir una resistencia a la corrosión y/o una adhesión de pintura aceptables. El proceso de tratamiento de un compuesto

cerámico puede comprender el recubrimiento de los metales a base de acero y cinc recubiertos con fosfato y esencialmente metales a base de aluminio sin recubrimiento de fosfato con una película líquida de la composición de tratamiento de un compuesto cerámico y a continuación el secado de esta película líquida en su posición sobre la superficie del metal, o simplemente la puesta en contacto del metal con la composición de tratamiento de un compuesto cerámico durante un tiempo suficiente para producir una mejora en la resistencia de la superficie a la corrosión, y/o la adhesión de pintura, y posteriormente el aclarado antes de secar. Dicho contacto (es decir, exposición) se puede conseguir mediante pulverización, inmersión y similares como es sabido en la técnica. Cuando se usa este último método es opcional, y con frecuencia ventajoso, poner en contacto la superficie metálica con una composición acuosa que comprende polímeros y copolímeros de uno o más de x-(N-R¹-N-R²-aminometil)-4-hidroxiestirenos, en la que x, R¹, y R² tienen los mismos significados que ya se han descrito anteriormente, después de (i) la puesta en contacto del metal con una composición que contiene un producto de reacción entre los componentes (1) y (2) reactivos iniciales que se han descrito anteriormente, (ii) la eliminación del contacto del metal con esta composición que contiene los componentes (1) y (2) como se ha descrito anteriormente, y (iii) el aclarado con agua, antes de secar.

El componente (1) reactivo inicial necesario preferentemente se selecciona del grupo que consta de H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂HfF₆, H₂SiF₆, y HBF₄; el H₂TiF₆, H₂ZrF₆, y H₂SiF₆ son más preferidos; y el H₂TiF₆ es el más preferido. La concentración del componente fluoroácido en el momento de su interacción con el componente (2) reactivo inicial es al menos preferentemente, con aumento de frecuencia en el orden dado, de 0,01, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, o 0,30 moles del fluoroácido por litro de la mezcla de reacción, una unidad de concentración que se puede utilizar en lo sucesivo para otros constituyentes en cualquier mezcla de líquidos y que normalmente se abrevia en lo sucesivo como "M" e independientemente de forma preferente no es superior, con aumento de preferencia en el orden dado, a 7,0, 6,0, 5,0, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0, 1,8, 1,6, 1,4, o 1,2 M.

El componente (2) reactivo inicial de elementos metálicos y/o metaloides y/o sus óxidos, hidróxidos y/o carbonatos preferentemente se selecciona del grupo que consta de óxidos, hidróxidos, y/o carbonatos de silicio, circonio, y/o aluminio y más preferentemente incluye sílice. Se puede hacer reaccionar cualquier forma de este componente que esté dividida suficientemente fina para que se pueda dispersar fácilmente en agua con el componente (1) para formar el componente necesario en una composición de acuerdo con esta invención como se ha descrito anteriormente. Para cualquier constituyente de este componente que pueda tener una baja solubilidad en agua, se prefiere que el constituyente sea amorfo en lugar de cristalino, debido a que los constituyentes cristalinos pueden requerir un período de calentamiento mucho más prolongado y/o una temperatura de calentamiento superior para producir una composición que ya no sea susceptible de sedimentar y sea ópticamente transparente. Se pueden usar soluciones y/o soles tales como soles del ácido silícico pero, como también se describe a continuación, es muy preferente que carezcan sustancialmente de iones metálicos alcalinos. No obstante, generalmente se prefiere más usar dispersiones de sílice preparadas mediante procesos pirógenos.

Un equivalente de un constituyente del componente (2) reactivo inicial necesario se define, para los fines de esta descripción, como la cantidad del material que contiene un número total de Avogadro (es decir, 6,02 × 10²³) de átomos de los elementos seleccionados del grupo que consta de Ti, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge, y Sn. La relación de moles del componente (1) reactivo inicial fluoroácido a los equivalentes totales de componente (2) reactivo inicial en una composición acuosa en la que estos dos componentes reactivos iniciales interaccionan químicamente para producir un componente necesario de una composición de acuerdo con esta invención preferentemente al menos, con aumento de preferencia en el orden dado, 1,0:1,0, 1,3:1,0, 1,6:1,0, o 1,9:1,0 y preferentemente e independientemente no es superior a, con aumento de preferencia en el orden dado, 50:1,0, 35:1,0, 20:1,0, 15:1,0, o 5,0:1,0. Si se desea, se puede tratar la superficie de un constituyente de este componente con un agente de acoplamiento de silano o similar que hace oleófila a la superficie.

Los componentes (1) y (2) se pueden combinar/mezclar de cualquier forma adecuada. No obstante, de acuerdo con un método preferido de preparación del producto de la interacción química entre los componentes (1) y (2) reactivos iniciales que es necesario para esta invención, una composición líquida acuosa que comprende, preferentemente que consta esencialmente de, o más preferentemente que consta de agua y composiciones (1) y (2) reactivas iniciales como se ha descrito anteriormente, composición que desvía la luz visible, no es ópticamente transparente en un espesor de 1 cm, y/o experimenta una sedimentación detectable a simple vista de una fase sólida, si se mantiene durante al menos 100 horas a una temperatura entre su punto de congelación y 20 °C, se mantiene a una temperatura de al menos 21 °C, opcionalmente con agitación mecánica, durante un tiempo suficiente para producir una composición que (i) no sufre ninguna sedimentación detectable a simple vista cuando se almacena durante un período de 100, o más preferentemente de 1000 horas, y (ii) es ópticamente transparente en un espesor de 1 cm.

Preferentemente, la temperatura a la cual se mantiene la mezcla inicial de componentes (1) y (2) está en el intervalo de 25 °C a 100 °C, o más preferentemente en el intervalo de 30 °C a 80 °C, y el tiempo durante el cual se mantiene la composición dentro del intervalo de temperaturas indicado está dentro del intervalo de 3 a 480, más preferentemente de 5 a 90, o incluso más preferentemente de 10 a 30 minutos (en lo sucesivo abreviado con frecuencia como "min"). En general son adecuados tiempos más cortos y temperaturas más bajas dentro de estos intervalos para completar la interacción química necesaria cuando el componente (2) reactivo inicial se selecciona únicamente entre especies disueltas y/o especies amorfas dispersas sin ningún tratamiento superficial para reducir

su hidrofiliidad, mientras que es probable que sean necesarios tiempos más prolongados y/o temperaturas más altas dentro de estos intervalos si el componente (2) reactivo inicial incluye materiales cristalinos sólidos dispersos y/o sólidos con superficies tratadas para reducir su hidrofiliidad. Con un equipo adecuado para presurizar la mezcla de reacción, en casos especialmente difíciles se pueden usar temperaturas incluso superiores a 100 °C.

Independientemente, se prefiere que el pH de la composición líquida acuosa que combina los componentes (1) y (2) reactivos como se ha descrito anteriormente se mantenga en el intervalo de 0 a 4, más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 2,0, o incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0 a 1,0 antes de comenzar el mantenimiento a una temperatura de al menos 21 °C como se ha descrito anteriormente. Este valor de pH se consigue más preferentemente mediante el uso de cantidades adecuadas de los propios componentes (1) y (2) más que mediante la introducción de otros materiales ácidos o alcalinos.

Después de completar la interacción química necesaria entre los componentes (1) y (2) reactivos iniciales como se ha descrito anteriormente, se puede mezclar cualquier componente opcional deseado en cualquier orden con el producto de la interacción química entre los componentes (1) y (2) y el agua en la que se produce la interacción. Si la mezcla de agua y el producto de interacción (1) y (2) se ha calentado a una temperatura por encima de 30 °C, preferentemente se lleva por debajo de esta temperatura antes de que se añada cualquier otro componente.

Preferentemente, el componente opcional de polímeros solubles en agua está incluido en la composición acuosa de tratamiento de un compuesto cerámico como se ha descrito anteriormente, más preferentemente en una cantidad tal que la relación en peso de este componente opcional al total del componente (1) reactivo inicial como se ha descrito anteriormente sea al menos de, con aumento de preferencia en el orden dado, 0,05:1,0, 0,10:1,0, 0,15:1,0, 0,20:1,0, 0,25:1,0, 0,30:1,0, 0,35:1,0 o 0,38:1,0 y preferentemente e independientemente no superior a, con aumento de preferencia dada, 3,0:1,0, 2,5:1,0, 2,0:1,0, 1,6:1,0, 1,2:1,0, 0,90:1,0, 0,70:1,0, 0,60:1,0, 0,55:1,0, 0,50:1,0, o 0,45:1,0.

En una realización de la invención, se prefiere que la composición acuosa ácida de tratamiento de un compuesto cerámico se aplique (es decir, se esponga) como se ha indicado anteriormente a la superficie metálica pretratada (es decir, los metales tratados con la composición de recubrimiento de tratamiento de fosfato) y se seque en su posición. Por ejemplo, se puede conseguir el recubrimiento del metal pretratado con una película líquida mediante la inmersión de la superficie en un contenedor de la composición líquida, la pulverización de la composición sobre la superficie, el recubrimiento de la superficie al pasarla entre los rodillos superior e inferior con el rodillo inferior sumergido en un contenedor de la composición líquida, y similares, o combinando diferentes métodos. Las cantidades en exceso de la composición líquida que de lo contrario podrían permanecer sobre la superficie antes del secado se pueden eliminar antes del secado mediante cualquier método convencional, tal como drenaje bajo la acción de la gravedad, escurridores, paso entre rodillos de recubrimiento, y similares.

Si la superficie a recubrir es una lámina o bobina plana continua y se usan técnicas de recubrimiento que se pueden controlar de forma precisa tales como recubridores de rodillo por grabado, se puede usar eficazmente un volumen por unidad de área relativamente pequeño de la composición concentrada de tratamiento de un compuesto cerámico para la aplicación directa. Por otra parte, si el equipo de recubrimiento utilizado no permite el recubrimiento preciso de forma sencilla a bajos niveles de volumen del líquido añadido al recubrimiento, el uso de una composición de tratamiento acuosa ácida de un compuesto cerámico más diluida es igualmente eficaz para aplicar un recubrimiento líquido más espeso que contenga aproximadamente la misma cantidad de principios activos. En cualquiera de los casos independientemente de si el recubrimiento líquido se seca en su posición o se somete a una o más etapas de aclarado antes de secar, se prefiere que la masa total del recubrimiento de tratamiento de un compuesto cerámico seco en su posición sobre la superficie que se trata sea de al menos, con aumento de preferencia en el orden dado, 10, 20, 40, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 325, 340, o 355 miligramos por metro cuadrado de área superficial tratada de sustrato (en lo sucesivo abreviado con frecuencia como "mg/m²") y de forma independiente, principalmente por razones económicas, preferentemente es no superior a, con aumento de preferencia en el orden dado, 1.000, 750, 600, 600, 450, o 400 mg/m².

El secado se puede conseguir mediante cualquier método adecuado, de los que se conocen muchos en la técnica; los ejemplos son el secado con aire caliente y radiación infrarroja. Independientemente, se prefiere que la temperatura máxima del metal alcanzado durante el secado esté dentro del intervalo de 30 °C a 200 °C, más preferentemente de 30 °C a 150 °C, aún más preferentemente de 30 °C a 75 °C. También independientemente, con frecuencia se prefiere que el secado se complete en un tiempo que oscila entre 0,5 y 300, más preferentemente entre 2 y 50, aún más preferentemente entre 2 y 10 segundos (en lo sucesivo abreviado como "s").

De acuerdo con una realización alternativa de la invención, los metales pretratados a tratar preferentemente se ponen en contacto con la composición de tratamiento de un compuesto cerámico preparada como se ha descrito anteriormente a una temperatura que es al menos de, con aumento de preferencia en el orden dado, 15, 17, 19 o 21 °C y preferentemente e independiente, principalmente por razones económicas, no es superior a, con aumento de preferencia en el orden dado, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50 o 45 °C.

Independientemente, el tiempo de contacto activo (exposición) de la composición de tratamiento de un compuesto cerámico con la superficie del metal es preferentemente de al menos, con aumento de preferencia en el orden dado,

3, o 5 s y preferentemente e independientemente no es superior a, con aumento de preferencia en el orden dado, 90, 60, 30 o 15 segundos, y la superficie metálica tratada de este modo con la composición de tratamiento de un compuesto cerámico se aclara posteriormente con agua en una o más etapas antes del secado. Contacto "activo" se define en el presente documento como la exposición de la superficie del metal a la composición de tratamiento de un compuesto cerámico, mientras la composición se agita o se hace circular de alguna manera (por pulverización, inmersión, por ejemplo, de forma que porciones frescas de la composición se ponen en contacto con la superficie del metal de manera sustancialmente continua. En esta realización, al menos un aclarado después del tratamiento con la composición de tratamiento de un compuesto cerámico de acuerdo con esta invención preferentemente es con agua desionizada, destilada, o purificada de otra forma. El aclarado de esta forma se puede utilizar para garantizar que el recubrimiento de conversión formado finalmente sobre la superficie a base de aluminio tenga un carácter cerámico (es decir, predominantemente inorgánico).

La composición de tratamiento de un compuesto cerámico tiene la capacidad única de proseguir con la formación del recubrimiento después de que el contacto activo (mediante pulverización, inmersión, etc.) haya cesado. Como tal, los artículos se dejan reposar (es decir, no se ponen en contacto con porciones frescas de la composición de tratamiento del compuesto cerámico) durante un período de 15-240 s, preferentemente de 15-120 s, y más preferentemente 30-60 s antes de aclarar, secar térmicamente, o procesarse a continuación de cualquier otra forma. Por ejemplo, en una realización preferida de la invención el artículo a tratar se pulveriza con la composición o se sumerge en un tanque que contiene una cantidad en bruto de la composición durante el tiempo de contacto activo deseado (por ejemplo, entre 1 y 120 segundos). Después de este período de tiempo, la pulverización se interrumpe o el artículo se extrae del tanque. No se realizan operaciones de procesamiento adicionales sobre el artículo, que se recubre con una película húmeda de la composición, durante un período de tiempo (por ejemplo, de 15 a 240 segundos). Se ha comprobado que esta combinación de etapas de procesamiento (un tiempo de contacto activo relativamente corto seguido de una demora en el procesamiento posterior) ayuda a minimizar la eliminación del recubrimiento de conversión de fosfato de cinc o hierro de la superficie del metal a base de acero o cinc.

También en esta realización, se prefiere que la temperatura máxima del metal alcanzada durante el secado esté dentro del intervalo de 30 °C a 200 °C, más preferentemente de 30 °C a 150 °C, o incluso más preferentemente de 30 °C a 75 °C y que, independientemente, el secado se complete en un tiempo que oscila entre 0,5 y 300, más preferentemente entre 2 y 50, incluso más preferentemente entre 2 y 10 segundos después del último contacto del metal tratado con un líquido antes de que se haya completado el secado.

Después de que los artículos polimetálicos se traten con las composiciones tratamiento de fosfatación y del compuesto cerámico, los metales a base de acero y cinc se recubren con una capa de fosfato unida químicamente y adherida mecánicamente y superpuesta sobre el metal, y una capa del compuesto cerámico unida y adherida mecánicamente y superpuesta sobre la capa de fosfato. El metal a base de aluminio se recubre con una capa de compuesto cerámico superpuesta sobre el metal. El fosfato que se une químicamente a los metales a base de acero y cinc no se une químicamente al metal a base de aluminio satisfactoriamente de forma constante o a largo plazo. La capa de compuesto cerámico unida y adherida mecánicamente a la capa de fosfato proporciona al metal a base de acero o cinc una protección adicional frente a la corrosión, por encima de la que proporciona el recubrimiento de conversión de fosfato de cinc o hierro. Anteriormente no se ha apreciado que las composiciones tratamiento de compuesto cerámico del tipo descritas en este documento se pudieran usar con éxito para formar un recubrimiento de conversión encima de la capa de recubrimiento de conversión de fosfato de cinc o hierro, puesto que dichas composiciones únicamente se han usado para tratar superficies metálicas "desnudas", no recubiertas.

A continuación los metales recubiertos se pueden pintar directamente con cualquier pintura convencional. Los ejemplos de pinturas adecuadas incluyen, pero no están necesariamente limitadas a, PPG Duracron™ 1000 White Single Coat Acrylic Paint, Lilly™ Colonial White Single Coat Polyester, Valspar/Desoto™ White Single Coat Polyester, Valspar™ Colonial White Single Coat Polyester, y Lilly™ Black Single Coat Polyester.

Preferentemente, en primer lugar se limpia de cualquier contaminante toda superficie metálica a tratar de acuerdo con la invención, en particular contaminantes orgánicos y finos metálicos y/o inclusiones metales exógenos. Dicha limpieza se puede conseguir mediante métodos conocidos por los expertos en la materia y adaptados a un tipo particular de sustrato metálico a tratar. Por ejemplo, para superficies de acero galvanizado, el sustrato se limpia con mayor preferencia con un limpiador alcalino caliente convencional, a continuación se aclara con agua caliente, se escurre, y se seca. Para el aluminio, la superficie a tratar más preferentemente se pone en contacto en primer lugar con un limpiador alcalino caliente convencional, a continuación se aclara con agua caliente, y opcionalmente se pone en contacto con un aclarador ácido de neutralización, antes de ponerse en contacto con las composiciones tratamiento.

En un proceso preferido, los artículos metálicos se limpian en primer lugar usando cualquier limpiador convencional de metales adecuado. Un ejemplo de un limpiador adecuado comprende un limpiador de la serie Parco®, y más preferentemente PARCOLENE® 319MM - 2 %, disponible en Henkel Corp. en Madison Heights, Michigan. Preferentemente, el PARCOLENE® 319MM está a una temperatura de 49-77 °C aproximadamente, y más preferentemente a 60 °C aproximadamente. A continuación, preferentemente los artículos metálicos se aclaran con agua, más preferentemente con agua desionizada, y se secan.

A continuación, se acondiciona la superficie de los artículos metálicos usando cualquier acondicionador de superficie convencional adecuado. Un ejemplo de un acondicionador de superficie adecuado comprende un acondicionador de superficie de la serie Parco[®], y más preferentemente PARCOLENE[®] Z-10, disponible en Henkel Corp. en Madison Heights, Michigan. Preferentemente, el PARCOLENE[®] Z-10 está a un pH de 7-11, y más preferentemente de 9,5 aproximadamente. A continuación, preferentemente los artículos metálicos se aclaran con agua, más preferentemente con agua desionizada, y se secan.

A continuación los artículos metálicos se tratan con una composición de recubrimiento de fosfato adecuada capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre metales a base de acero y cinc. Un ejemplo de una composición de recubrimiento de fosfato de cinc adecuada comprende una composición de recubrimiento de fosfato de cinc de la serie Bonderite[®], y más preferentemente Bonderite[®] 958, disponible en Henkel Corporation en Madison Heights, Michigan. Preferentemente, el Bonderite[®] 958 está a una temperatura de 38-65 °C aproximadamente, y más preferentemente a 50 °C aproximadamente. Un ejemplo de una composición de recubrimiento de conversión de fosfato de hierro adecuada comprende Bonderite[®] 1030, disponible de Henkel Corporation en Madison Heights, Michigan. A continuación, preferentemente los artículos metálicos se aclaran con agua, más preferentemente con agua desionizada, y se secan.

A continuación, los artículos metálicos se tratan usando una composición de recubrimiento de tratamiento de compuesto cerámico de la invención que es capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre metales a base de aluminio. Los ejemplos de una composición de recubrimiento de tratamiento de compuesto cerámico adecuada comprende una composición al 1-4 % de los ejemplos 1-10 de la solicitud publicada internacional n° WO 00/26435. Otro ejemplo incluye Alodine[®] 5200 disponible en Henkel Corporation, de Madison Heights, Michigan. Preferentemente, la composición de recubrimiento de tratamiento de compuesto cerámico está a un pH de 1-5, y más preferentemente a 3,0-3,6 aproximadamente. A continuación, preferentemente los artículos metálicos se aclaran con agua, más preferentemente con agua desionizada, y se secan.

A continuación, los artículos metálicos son adecuados para su posterior procesamiento de pintura (u otro tipo de acabado) como es sabido en la técnica.

La práctica de esta invención se puede apreciar en profundidad considerando el siguiente ejemplo de trabajo no limitado.

Ejemplo

Piezas de ensayo de aluminio y acero laminado en frío se limpiaron con un limpiador alcalino durante dos minutos. A continuación las piezas de ensayo se aclararon dos veces y se expusieron al activante de titanio (acondicionador). A continuación las piezas de ensayo se pulverizaron con el recubrimiento de conversión de fosfato de cinc Bonderite[®] 958 durante dos minutos. A continuación las piezas de ensayo se aclararon dos veces y se pulverizaron durante cinco segundos con una solución de Alodine[®] 5200. Las piezas de ensayo se dejaron en reposo después de la pulverización durante 30-60 segundos antes de someterlas a dos etapas de aclarado posteriores. Las piezas de ensayo se pintaron con una composición estándar para automóviles PPG E-coat (0,5-0,9 milésimas de pulgada) que a continuación se curaron en un horno, y se recubrieron con una pintura en polvo de poliéster (1,8-2,5 milésimas de pulgada) seguido por una posterior curación en horno.

La pieza de ensayo de aluminio se expuso a una pulverización salina durante 1500 horas de acuerdo con la norma ASTM B-117. No se observó corrosión sobre la pieza de ensayo de aluminio. A continuación la pieza de ensayo de acero laminado en frío se expuso a una pulverización salina durante 336 horas de acuerdo con la norma ASTM B-117. No se observó corrosión en la pieza de ensayo de acero laminado en frío.

A menos que se indique expresamente lo contrario: por ciento, "partes de", y los valores de relación son valores en peso en base al peso total de la composición de las soluciones; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuado o preferido para un fin determinado en relación con la invención implica que son igualmente adecuados o preferidos las mezclas de cualquiera de dos o más de los miembros del grupo o clase; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición de cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente interacciones químicas de los constituyentes de una mezcla una vez mezclados; la especificación de materiales en forma iónica implica la presencia de contraiones suficientes para producir la neutralidad eléctrica de la composición en su conjunto, y, en la medida de lo posible, se debería seleccionar cualquier contraión especificado implícitamente entre los otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica; en otro caso dichos contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de forma perjudicial para los objetos de la invención; el término "mol" significa "mol gramo", y "mol" y sus variaciones se pueden aplicar en el presente documento a especies químicas iónicas o de otro tipo con números y tipos de átomos definidos, así como a sustancias químicas con moléculas convencionales bien definidas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento secuencial de uno o más artículos polimetálicos, comprendiendo cada uno una primera porción que está fabricada de un metal a base de acero y/o cinc, y una segunda porción que está fabricada de un metal a base de aluminio, comprendiendo dicho método:
- la exposición de uno o más artículos a una composición de fosfatación capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre los metales a base de acero y cinc, y
la exposición de uno o más artículos a una composición de tratamiento de un compuesto cerámico capaz de proporcionar un recubrimiento de conversión sobre el metal a base de aluminio, la composición de tratamiento de un compuesto cerámico que comprende:
- (A) una composición acuosa que comprende el producto de la interacción química entre:
- (1) un primer componente reactivo seleccionado del grupo que consta de fluoroácidos de los elementos de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño, el primer componente reactivo que está disuelto en agua; y
(2) un segundo componente reactivo seleccionado del grupo que consta de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño, y todos los óxidos, hidróxidos, y carbonatos de cualquiera de titanio, circonio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio, y estaño, el segundo componente reactivo disuelto, disperso, o tanto disuelto como disperso en agua,
- en el que la cantidad de tiempo que la composición (A) de tratamiento de compuesto cerámico se expone a uno o más artículos comprende entre 1-120 segundos y en el que después de que uno o más artículos hayan dejado de exponerse a la composición (A) de tratamiento de compuesto cerámico, uno o más artículos no se someten a recubrimiento, lavado, o secado en caliente adicional durante un período de 15-240 segundos.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de fosfatación comprende una composición de fosfatación de hierro.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de fosfatación es una composición de fosfatación de cinc que comprende iones cinc e iones fosfato, en la que la relación ponderal de iones cinc a iones fosfato en la composición de fosfatación de cinc está entre 1:(10-30).
4. El método de la reivindicación 3, en el que la composición de fosfatación de cinc además comprende iones cloruro presentes en una cantidad de 0,05 a 3 g/l aproximadamente.
5. El método de una o ambas reivindicaciones 3 y 4, en el que la composición de fosfatación de cinc tiene una acidez total de 10 a 50 puntos, una acidez libre de 0,3 a 2,0 puntos y una relación ácida de 10 a 50.
6. El método de una o más de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la composición de fosfatación de cinc además comprende iones cloruro.
7. El método de una o más de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la composición de fosfatación de cinc comprende:
- de 0,1 a 1,5 g/l, preferentemente de 0,5 a 1,4 g/l de iones cinc;
de 5 a 50 g/l, preferentemente de 10 a 30 g/l de iones fosfato;
de 0,2 a 4 g/l, preferentemente de 0,6 a 3 g/l de iones manganeso;
de 0,05 g/l a 3 g/l, preferentemente de 0,1 a 3 g/l de iones fluoruro;
menos de 0,5 g/l de iones cloruro, y
un acelerador de fosfatación del recubrimiento de conversión.
8. El método de la reivindicación 7, en el que la composición de fosfatación de cinc además comprende iones níquel en una cantidad de 0,1 a 4 g/l.
9. El método de la reivindicación 8, en el que la relación ponderal de iones cinc a la suma de iones manganeso e iones níquel está entre 1:(0,5-5,0).
10. El método de la reivindicación 1, en el que cualquier película de fosfato formada sobre los artículos metálicos comprende el 1-20 % en peso de manganeso, en base al peso total de la película de fosfato.
11. El método de una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una cantidad correspondiente a una concentración total de al menos 0,05 M aproximadamente de fluoroácidos seleccionados del grupo que consta de H_2SiF_6 , H_2TiF_6 , y H_2ZrF_6 se hace reaccionar para preparar el componente (A) de la composición de tratamiento de un compuesto cerámico, y una cantidad del segundo reactivo inicial que se selecciona del grupo que consta de óxidos, hidróxidos, y carbonatos de cualquiera de silicio, circonio, y aluminio y que corresponde a un número de

moles del segundo reactivo inicial de manera que la relación del número de moles de fluoroácidos al número de moles del segundo reactivo inicial que se hace reaccionar para preparar el componente (A) está dentro de un intervalo de 1,0:1,0 a 50:1,0 aproximadamente.

- 5 12. El método de una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la composición de tratamiento de un compuesto cerámico además comprende polímeros solubles en agua de uno o más de x-(N-R¹-N-R²-aminometil)-4-hidroxi-estirenos, en la que x (el número de posición de la sustitución) = 2, 3, 5 o 6, R¹ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R² representa un grupo sustituyente conforme a la fórmula general H(CHOH)_nCH₂-, en la que n es un número entero entre 3 y 5.
- 10 13. El método de una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en el que una cantidad correspondiente a una concentración total de al menos 0,15 M de H₂TiF₆, y H₂ZrF₆ se hace reaccionar para preparar el componente (A) de la composición de tratamiento de un compuesto cerámico, y una cantidad de sílice que corresponde a un número de moles de sílice de manera que la relación del número de moles de fluoroácidos al número de moles de sílice que se hace reaccionar para preparar el componente (A) está dentro de un intervalo de 1,6:1,0 a 5,0:1,0 aproximadamente.
- 15 14. El método de una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en el que los artículos polimetálicos tienen un contenido total de metales a base de aluminio superior al 20 %, en base al área superficial total de los artículos.
- 20 15. El método de una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la relación de moles del primer componente (1) reactivo a los equivalentes totales del segundo componente (2) reactivo en la composición de tratamiento de un compuesto cerámico comprende de 1,0:1,0 a 50:1,0.