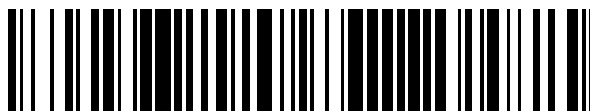


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 397**

51 Int. Cl.:

C23C 22/60 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2011 E 11701053 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2534279**

54 Título: **Composición para la pasivación alcalina de superficies de cinc**

30 Prioridad:

09.02.2010 DE 102010001686

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

27.08.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BROUWER, JAN-WILLEM;
KRÖMER, JENS;
FRISTAD, WILLIAM E. y
WILLER, ANNETTE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 488 397 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

Composición para la pasivación alcalina de superficies de cinc

5 La presente invención se refiere a una composición alcalina acuosa (A) para la pasivación de componentes metálicos que presentan por lo menos parcialmente superficies de cinc o aleaciones de cinc que contienen iones de hierro (III), iones de fosfato y uno o más formadores de complejo, en donde se ajusta una alcalinidad libre en el intervalo de 1 a 6 puntos y el valor de pH asciende a por lo menos 10,5. Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención (A) pueden contener adicionalmente agentes tensioactivos no iónicos, de modo que semejantes 10 composiciones sirven para el uso en un procedimiento en el que tanto la purificación como también la pasivación alcalina del componente metálico se realiza en una etapa. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la pasivación alcalina y eventualmente para la purificación de componentes metálicos que presentan por lo menos parcialmente superficies de cinc o aleaciones de cinc, a través de la puesta en contacto de las mismas con la composición (A). En particular, de acuerdo con la invención se provee un procedimiento para el tratamiento superficial en la fabricación de carrocerías de automóviles en el que la etapa de la pasivación alcalina con el uso de la composición (A) es seguida por una etapa de pasivación ácida con el uso de una composición (B), con lo que en comparación con procedimientos de pasivación que omiten una etapa de pasivación alcalina, se logra una mejora de la resistencia a la corrosión y de la adhesión para sistemas de lacas orgánicas aplicadas posteriormente, en especial sobre las superficies de cinc del componente metálico.

20 Los agentes de protección contra la corrosión que constituyen una solución acuosa ácida de complejos de flúor se conocen desde hace tiempo y sustituyen los procedimientos de cromado usados durante mucho tiempo en el estado anterior de la técnica para el pretratamiento de pasivación. Recientemente, semejantes agentes de protección contra la corrosión que apenas producen una delgada capa de conversión sobre las superficies metálicas tratadas, también se discuten como un reemplazo para los procedimientos de fosfatación y se usan en particular en la industria de proveedores de automóviles para sustituir el procedimiento de fosfatación de etapas múltiples que está asociado con elevados gastos de material, por procedimientos con un gasto más reducido de material y un costo de procedimientos técnicos más reducido. Por lo general semejantes soluciones de complejos de flúor incluyen sustancias activas adicionales de protección contra la corrosión que mejoran adicionalmente la acción de protección 30 contra la corrosión y la adhesión del esmalte.

Por ejemplo, el documento WO 07/065645 describe composiciones acuosas que contienen complejos de flúor de titanio y/o circonio, entre otros, en donde se incluye además un componente adicional que se selecciona a partir de: 35 iones de nitrato, iones de cobre, iones de plata, iones de vanadio o vanadato, iones de bismuto, iones de magnesio, iones de cinc, iones de manganeso, iones de cobalto, iones de níquel, iones de estaño, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5, ácidos carboxílicos aromáticos con por lo menos dos grupos que contienen átomos donantes o derivados de semejantes ácidos carboxílicos, partículas de gel de sílice con un tamaño medio de partículas por debajo de 1 μm .

40 Existe una necesidad de impulsar de manera adicional el pretratamiento de protección contra la corrosión de superficies metálicas y acercarlo a las características de capacidad con respecto a la protección contra la corrosión y la adhesión del esmalte de una fosfatación tricatiónica de cinc. A este respecto no solamente es decisivo el número de etapas individuales del procedimiento para el éxito de un pretratamiento, sino el rendimiento del revestimiento, en particular, en vista del pretratamiento de componentes que están compuestos por los materiales acero, acero galvanizado y aluminio.

En particular, en la industria de automóviles con frecuencia existe el problema concerniente a que las superficies de cinc a través de soluciones ácidas de pasivación libres de cromo que se conocían en el estado anterior se caen claramente en comparación con superficies de acero con respecto a la protección contra una infiltración corrosiva de la capa de esmalte. Por lo tanto, la mejora de las capas de pasivación sobre las superficies de cinc de una carrocería compuesta por diferentes metales es una condición para el éxito de procedimientos de pretratamiento alternativos para la fosfatación.

55 Por el documento de divulgación WO 2009045845 se conoce un pretratamiento de metalización sin corriente externa antes de un tratamiento de conversión basado en circonio de superficies metálicas, en particular, de acero y acero galvanizado. A este respecto, antes del tratamiento de conversión se realiza un pretratamiento con una composición ácida acuosa que contiene sales hidrosolubles de metales electropositivos seleccionados a partir de níquel, cobre, plata y/u oro. Semejante composición para la metalización puede incluir adicionalmente antiespumantes y agentes humectantes. Al usar sales de cobre difícilmente solubles se propone en el documento WO 2009045845 usar 60 formadores de complejos para aumentar la concentración de iones de cobre en la composición de metalización. Se muestra que la metalización propuesta en el documento WO 2009045845 antes de un tratamiento de conversión con una composición ácida basada en fluoruros metálicos complejos no presenta aquellos resultados con respecto a la adhesión de esmalte y la resistencia contra la corrosión que se pueden lograr a través de una fosfatación de cinc.

65 Como estado anterior de la técnica más próximo a la presente invención se debe considerar el documento de divulgación alemán DE 19733972 que contiene un procedimiento para el pretratamiento de pasivación alcalina de

superficies de acero galvanizadas con cinc o galvanizadas con aleaciones de cinc en instalaciones de cintas. La cinta de acero con revestimiento superficial se pone en contacto aquí con un agente de tratamiento alcalino que contiene iones de magnesio, iones de hierro (III) y un formador de complejo. Con el valor de pH fijado previamente por encima de 9,5 se pasiva a este respecto la superficie de cinc con la formación de la capa protectora contra corrosión. Semejante superficie pasivada de acuerdo con la enseñanza del documento DE19733972 ya ofrece una adhesión de esmalte que es comparable con procedimientos que contienen cobalto. De manera opcional, después de este pretratamiento para mejorar la protección contra la corrosión pueden seguir otras etapas de tratamiento tales como una pasivación subsiguiente libre de cromo antes de aplicar el sistema de esmalte. Sin embargo, se muestra que este sistema de pretratamiento no es capaz de inhibir satisfactoriamente la deslaminación de esmalte producida en los bordes de corte a través de la corrosión.

A partir de este estado anterior de la técnica se presenta el objetivo de establecer una pasivación alcalina que logra una mejora ulterior de resistencia contra la corrosión de semejantes superficies pretratadas y revestidas con un sistema de esmalte orgánico de cinc y/o o sus aleaciones, en donde se debe inhibir de manera más potente en particular la infiltración corrosiva y la deslaminación del sistema de esmalte en las superficies de cinc. Al mismo tiempo, se debe proveer una pasivación alcalina correspondiente en un proceso de pretratamiento que prevé la purificación, la pasivación y el revestimiento de componentes metálicos que están compuestos por lo menos parcialmente por superficies de cinc y/o sus aleaciones, con un sistema de esmalte orgánico.

Este objetivo se logra mediante composiciones alcalinas acuosas (A) que contienen

- a) por lo menos 50 ppm de iones de hierro (III),
- b) por lo menos 100 ppm de iones de fosfato,
- c) por lo menos 100 ppm de formadores de complejos seleccionados a partir de compuestos orgánicos hidrosolubles c1) que presentan por lo menos un grupo funcional seleccionado a partir de $-\text{COOX}$, $-\text{OPO}_3\text{X}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}$, en donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcali y/o

de metal de tierra alcalina y/o fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 , en donde la composición presenta una alcalinidad libre de por lo menos 1 punto, pero inferior a 6 puntos y un valor de pH de por lo menos 10,5.

Por "alcalino" se entiende que la composición (A) presenta un valor de pH en el intervalo de 10, 5-14, preferentemente en el intervalo de 11,0-13,5. Por debajo de un valor de pH de 10,5 no se forman revestimientos de capas de hierro de por lo menos 20 mg/m^2 sobre las superficies de cinc cuando las mismas se ponen en contacto con una composición (A), de modo que para semejantes valores bajos de pH no se realiza una pasivación alcalina de superficies de cinc de acuerdo con la presente invención.

Un parámetro decisivo para la efectividad de las composiciones (A) es la alcalinidad libre. La alcalinidad libre se determina titulando una solución de baño de 2 ml, diluida preferentemente a 50 ml, con un ácido de 0,1 N tal como por ejemplo ácido acético o ácido sulfúrico a un valor de pH de 8,5. El consumo de solución de ácido en ml indica la puntuación de la alcalinidad libre.

Con el término "fosfatos condensados" de acuerdo con el componente c1) en el sentido de la presente invención se resumen los metafosfatos hidrosolubles a temperatura ambiente ($\text{Me}_n [\text{P}_n\text{O}_{3n}]$), los difosfatos, trifosfatos y polifosfatos ($\text{Me}_{n+2} [\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ o $\text{Me}_n [\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$), los isometafosfatos y los polifosfatos reticulados, en donde Me son opcionalmente átomos de metal alcali o de metal de tierra alcalina. Se sobreentiende que en lugar de las sales hidrosolubles también se pueden emplear los ácidos condensados correspondientes del ácido fosfórico para la formulación de las composiciones de acuerdo con la invención (A), con la condición de que la alcalinidad libre se ajusta de la manera indicada. El porcentaje relativo a la masa de los "fosfatos condensados" de acuerdo con el componente c2) en la composición de acuerdo con la invención (A) se calcula siempre como una cantidad correspondiente de PO_4 . De manera análoga, para la determinación de aquellas relaciones molares que comprenden una cantidad de fosfatos condensados, esta cantidad de fosfatos condensados se refiere siempre a la cantidad equivalente de PO_4 .

Se ha encontrado que una composición alcalina acuosa (A) produce una pasivación apropiada de superficies de cinc que constituyen un buen fondo de adhesión, en particular, cuando la alcalinidad presenta menos de 5 puntos. Esto es válido especialmente también para la aplicación de la composición (A) en procedimientos de inyección que produce una pasivación apropiada en particular cuando la alcalinidad libre asciende a menos de 4 puntos. De manera sorprendente se ha encontrado que los elevados revestimientos de capas de hierro en las superficies de cinc por encima de 150 mg/m^2 más bien se comportan de manera desventajosa en la adhesión de esmaltes orgánicos de recubrimiento, de modo que las composiciones de acuerdo con la invención (A) no deben presentar una alcalinidad libre demasiado elevada. Sin embargo, la alcalinidad libre debería ascender preferentemente a por lo menos 2 puntos a fin de poder generar un revestimiento de capa suficiente sobre superficies de cinc de por lo menos 20 mg/m^2 con respecto al elemento hierro. Las composiciones (A) que presentan una alcalinidad libre por encima de 6 puntos, aunque producen elevados revestimientos de capa de hierro en las superficies de cinc, sin embargo, disminuyen claramente la adhesión para las capas de esmalte aplicadas posteriormente a través de revestimientos elevados de capa con respecto al elemento hierro, de modo que también la protección contra la corrosión es menos efectiva o insuficiente.

- 5 El porcentaje de iones de hierro (III) en la composición asciende preferentemente a no más de 2000 ppm. Los porcentajes más elevados de iones de hierro (III) son desfavorables para la realización del procedimiento puesto que la solubilidad de los iones de hierro (III) en el medio alcalino se debe mantener a través de porcentajes correspondientemente elevados de formadores de complejos sin que se logren propiedades más favorables con respecto a la pasivación de las superficies de cinc. Sin embargo, se prefieren aquellas composiciones (A) en las que el porcentaje de iones de hierro (III) asciende a por lo menos 100 ppm, más preferentemente por lo menos 200 ppm, a fin de obtener capas inorgánicas con buena pasivación sobre las superficies de cinc que se forman por completo en tiempos de tratamientos característicos del procedimiento de menos de dos minutos.
- 10 El formador de complejos de acuerdo con el componente c) de la composición alcalina de acuerdo con la invención (A) se incluye preferentemente en semejante cantidad que la relación molar de todos los componentes c) con respecto a los iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1 y más preferentemente por lo menos 2 : 1, más preferentemente por lo menos 5. Se muestra que el empleo de la cantidad de formadores de complejos en exceso estequiométrico de formadores de complejos es ventajoso para la realización del procedimiento puesto que de esta manera se mantiene en solución de manera permanente el porcentaje de iones de hierro (III). La precipitación de hidróxidos de hierro insolubles se suprime de esta manera por completo, de modo que la composición (A) permanece estable de manera permanente y no carece de iones de hierro (III). Sin embargo, al mismo tiempo tiene lugar una deposición suficiente de una capa inorgánica que contiene iones de hierro en las superficies de cinc. Es decir, un exceso de formadores de complejos no suprime la precipitación y la deposición de sales de hierro insolubles en una zona de reacción directamente en la superficie de cinc en la que debido al ataque de corrosión de la composición (A) está aumentada la alcalinidad. Sin embargo, por razones de economía y para un empleo favorable para el ahorro de recursos de los formadores de complejos se prefiere que la relación molar de los componentes c) con respecto a los iones de hierro (III) no exceda en la composición el valor 10.
- 15
- 20
- 25 Los iones de fosfato incluidos en la composición de acuerdo con la invención (A) junto con los iones de hierro son un componente esencial de la capa de pasivación que se forma después de la puesta en contacto de la composición (A) con una superficie de cinc en la misma. Para la formación de capas de pasivación en superficies de cinc que son ventajosas para una pasivación ulterior y que proveen también una buena adhesión para capas de esmalte aplicadas posteriormente se prefiere que las composiciones de acuerdo con la invención incluyan preferentemente por lo menos 200 ppm, más preferentemente por lo menos 500 ppm de iones de fosfato. Las propiedades de las capas de pasivación que se forman durante la puesta en contacto de una superficie de cinc con composiciones de acuerdo con la invención (A) no se influyen adicionalmente de manera positiva por encima de un porcentaje de iones de fosfato de 4 g/kg, de modo que por razones de economía, el porcentaje de iones de fosfato en la composición (A) preferentemente debería ubicarse por debajo de 10 g/kg.
- 30
- 35 La relación de iones de hierro (III) con respecto a los iones de fosfato se puede variar en un intervalo amplio, siempre que se incluyan las cantidades mínimas de los componentes en la composición (A). Preferentemente, la relación en cuanto a la masa de iones de hierro (III) con respecto a los iones de fosfato en una composición de acuerdo con la invención se ubica en un intervalo de 1 : 20 a 1 : 2, más preferentemente en un intervalo de 1 : 10 a 1 : 3. Las composiciones de acuerdo con la invención (A) que presentan semejante relación de masa de los componentes a) con respecto a b) después de la puesta en contacto con una superficie de cinc proveen capas de pasivación homogéneas de color gris negruzco que contienen iones de fosfato con revestimientos de capa de 20-150 mg/m² con respecto al elemento hierro.
- 40
- 45 Los fosfatos condensados son capaces de mantener en solución iones de hierro (III) en un medio alcalino a través de la formación de complejo. Aunque para la clase de los fosfatos condensados no existen limitaciones particulares en cuanto a su uso para la composición de acuerdo con la invención (A), se prefieren semejantes fosfatos condensados que se seleccionan a partir de pirofosfatos, tripolifosfatos y/o polifosfatos, más preferentemente a partir de pirofosfatos, puesto que estos últimos son particularmente bien solubles en agua y muy fácilmente accesibles.
- 50
- 55 Como compuestos orgánicos c1) que se incluyen igualmente o de manera alternativa a los fosfatos condensados como formadores de complejos en la composición (A), se prefieren aquellos compuestos que en su forma de ácido (X = átomo de hidrógeno) presentan un número de ácido de por lo menos 250. Los números de ácido más bajos confieren a los compuestos orgánicos propiedades tensioactivas, de modo que compuestos orgánicos c1) con números de ácido por debajo de 250 como agentes tensioactivos pueden actuar de manera fuertemente emulsionante. La acción emulsionante puede ser tan marcada que los contaminantes introducidos a partir de la etapa de purificación por medio del componente metálico en la forma de aceites y grasas de trefilado sólo se pueden retirar por medio de costosos procedimientos de separación a partir de la etapa de pasivación alcalina, por ejemplo, a través de dosificación adicional de agentes tensioactivos catiónicos, de modo que se deben controlar parámetros adicionales del proceso. Por lo tanto, es más ventajoso ajustar la etapa de pasivación alcalina y así la composición (A) solamente de manera ligeramente emulsionante a fin de permitir una separación convencional de los aceites y las grasas sobrenadantes. Además, los agentes tensioactivos aniónicos tienden a una formación marcada de espuma que es particularmente desventajosa, por ejemplo, en la aplicación por inyección de la composición (A). Por lo tanto, los formadores orgánicos de complejos c1) se emplean preferentemente con números de ácido de por lo menos 250 en la composición de acuerdo con la invención. A este respecto, el número de ácido indica la cantidad de
- 60
- 65

hidróxido de potasio en miligramos que se requiere para neutralizar 1 g del compuesto orgánico c1) en 100 g de agua de acuerdo con DIN EN ISO 2114.

5 Formadores de complejos orgánicos preferidos c1) en la composición de acuerdo con la invención (A) se seleccionan a partir de ácidos hidroxicarboxílicos α , β y/o γ , ácido hidroxietano-1,1- difosfónico, ácido [(2-hidroxietil)(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, ácido dietilenotriaminapentaquis (metileno fosfónico) y/o ácido amino-tris-(metileno fosfónico) y sales de los mismos.

10 Es decir, de acuerdo con la invención se incluyen explícitamente aquellas composiciones (A) que contienen exclusivamente fosfatos condensados c2), exclusivamente formadores de complejos orgánicos c1) o una mezcla de ambos. Sin embargo, el porcentaje de formador de complejos orgánico c1) en la composición (A) puede reducirse en la medida en que se incluya el formador de complejos c2) seleccionado a partir de fosfatos condensados. Por consiguiente, en una forma de realización particular de la composición (A) se seleccionan formadores de complejos c2) a partir de fosfatos condensados y formadores de complejos orgánicos c1) , en donde la relación molar de todos los componentes c) con respecto a los iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1, pero la relación molar de los componentes c1) con respecto a los iones de hierro (III) es menor que 1 : 1, más preferentemente menor que 3 : 4, pero preferentemente por lo menos 1 : 5. Una mezcla de los dos formadores de complejo c1) y c2) es ventajosa en cuanto a que los fosfatos condensados en el medio alcalino con temperatura aumentada están en equilibrio con los iones de fosfato de la composición (A), de modo que a partir de los fosfatos condensados se forman de nuevo lentamente iones de fosfato consumidos a través de la formación de capa. Sin embargo, de manera inversa, la presencia de fosfatos condensados por sí sola no es suficiente para producir una capa de pasivación alcalina que contiene hierro y fosfato en las superficies de cinc, de modo que es obligatorio el porcentaje de iones de fosfato en la composición (A). Sin embargo en la ausencia de los fosfatos condensados se suprime especialmente la precipitación de fosfatos difícilmente solubles, por ejemplo, fosfatos de hierro, a través de la interacción con los formadores de complejos orgánicos c2) también con elevados valores de pH por encima de 10, de modo que se prefieren de acuerdo con la invención compuestos (a) que contienen una mezcla de los formadores de complejos, en donde se debe tener en cuenta preferentemente que la relación molar de los componentes c1) con respecto a los iones de hierro (III) ascienda a por lo menos 1 : 5.

30 A fin de aumentar la capacidad de purificación para las superficies metálicas a ser tratadas, la composición de acuerdo con la invención puede incluir de manera adicional agentes tensioactivos no iónicos. Esta purificación y activación adicional de las superficies metálicas mediante composiciones (A) que contienen agentes tensioactivos no iónicos provee la ventaja de que la formación de la capa de pasivación sobre las superficies de cinc en comparación con las composiciones de acuerdo con la invención (A) que no incluyen agentes tensioactivos no iónicos como sustancias tensioactivas se realiza de manera más homogénea. Una pasivación formada de manera homogénea sobre las superficies de cinc del componente metálico es una condición básica para una adhesión también homogénea de sistemas de esmaltes orgánicos que se aplican de manera subsiguiente sobre el componente metálico. Los agentes tensioactivos no iónicos a este respecto se seleccionan preferentemente a partir de uno o más alcoholes grasos etoxilados y/o propoxilados C10-C18 con un total de por lo menos dos pero no más de 12 grupos alcoxi, más preferentemente grupos etoxi y/o propoxi que pueden estar presentes parcialmente de manera cerrada en los grupos terminales con un radical alquilo, más preferentemente con un radical metilo, etilo, propilo, butilo. El porcentaje de agentes tensioactivos no iónicos en una composición de acuerdo con la invención (A) para una purificación y activación suficiente de las superficies metálicas asciende preferentemente a por lo menos 10 ppm, más preferentemente por lo menos 100 ppm, en donde por razones económicas preferentemente no se incluyen más de 10 g/kg de agentes tensioactivos no iónicos. El empleo de agentes tensioactivos fuertemente emulsionantes en la composición de acuerdo con la invención (A) por las razones ya descritas anteriormente debería evitarse, de modo que su porcentaje en composiciones (A) preferentemente no se ubique por encima de 500 ppm, más preferentemente por encima de 100 ppm.

50 Una ventaja adicional de la presente invención consiste en que se puede prescindir por completo de aditivos de iones de metales pesados que se emplean en composiciones alcalinas convencionales para la pasivación de superficies de cinc, de modo que la composición de acuerdo con la invención (A) preferentemente no contenga metales pesados seleccionados a partir de níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio. Sin embargo, no se puede evitar por completo la presencia de cantidades reducidas de estos metales pesados en la composición de acuerdo con la invención (A) que se usan en una etapa de pasivación durante la operación de una línea de pretratamiento. De este modo, por ejemplo, níquel y manganeso son componentes convencionales de aleaciones de acero que durante el tratamiento con la composición (A) por medio de la disolución parcial de capas nativas de óxido pueden ingresar en la etapa de pasivación.

60 Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención (A) contiene en total menos de 10 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en particular menos de 1 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto.

65 La corrosión de las superficies de cinc del componente metálico durante la pasivación alcalina del procedimiento de acuerdo con la invención lleva a que ingresen iones de cinc en la composición acuosa (A). Esto también es válido para iones de aluminio siempre que se traten componentes metálicos que además de las superficies de cinc también

presentan superficies de aluminio. Sin embargo, los cationes metálicos de los elementos cinc y aluminio no ejercen una influencia negativa sobre la efectividad de las composiciones (A), por lo que son tolerables.

Una forma de realización particular de la composición de acuerdo con la invención (A) contiene:

- a) 0,05-2 g/kg de iones de hierro (III),
- b) 0,1-4 g/kg de iones de fosfato,
- c) por lo menos 0,1 g/kg de formadores de complejos seleccionados a partir de compuestos orgánicos c1) que presentan por lo menos un grupo funcional seleccionado a partir de $-\text{COOX}$, $-\text{OPO}_3\text{X}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}$, en donde X representa opcionalmente un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcali y/o de metal de tierra alcalina y/o fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 ,
- d) en total 0,01-10 g/kg de agentes tensioactivos no iónicos,
- e) en total menos de 10 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en particular, menos de 1 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto,

en donde no se incluyen más de 10 g/l de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 y la relación molar de la suma de los componentes c1) y c2) con respecto a los iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1 y en donde la alcalinidad libre asciende a menos de 6 puntos y el valor de pH es por lo menos 10,5.

En particular, la invención comprende semejantes composiciones (A) que contienen lo siguiente:

- a) 0,05-2 g/kg de iones de hierro (III),
- b) 0,1-4 g/kg de iones de fosfato,
- c) por lo menos 0,1 g/kg de formadores de complejos seleccionados a partir de compuestos orgánicos c1) que presentan por lo menos un grupo funcional seleccionado a partir de $-\text{COOX}$, $-\text{OPO}_3\text{X}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}$, en donde X representa opcionalmente un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcali y/o de metal de tierra alcalina y/o fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 ,
- d) en total 0,01-10 g/kg de agentes tensioactivos no iónicos,
- e) en total menos de 10 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en particular, menos de 1 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto,
- f) en total menos de 0,1 g/kg de componentes poliméricos orgánicos,
- g) para los componentes a), b) y e) cantidades equivalentes de iones contrarios,
- h) agua residual con una dureza de no más de 30 °dH,

en donde no se incluyen más de 10 g/l de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 y la relación molar de la suma de los componentes c1) y c2) con respecto a los iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1 y en donde la alcalinidad libre asciende a menos de 6 puntos y el valor de pH es por lo menos 10,5.

La presente invención también comprende un procedimiento para la pasivación alcalina de componentes metálicos que presentan por lo menos parcialmente superficies de cinc, en donde el componente metálico se pone en contacto con una composición acuosa alcalina de acuerdo con la invención (A).

En una forma de realización preferida del procedimiento, el componente metálico se pone en contacto durante por lo menos 30 segundos, pero no más de 4 minutos a una temperatura de por lo menos 30 °C, más preferentemente por lo menos 40 °C, pero no más de 70 °C, más preferentemente no más de 60 °C con una composición alcalina acuosa (A). Las composiciones de acuerdo con la invención (A), como ya se describió anteriormente, producen una pasivación de las superficies de cinc. La formación de la capa pasiva a este respecto se realiza de manera auto-limitante, es decir que dependiendo de la formulación específica de la composición (A) se pueden realizar revestimientos de capas máximas determinadas. Los tiempos preferidos de tratamiento o de contacto deberían seleccionarse de tal manera que el revestimiento de capa de hierro asciende a por lo menos 20 mg/m^2 . Los tiempos de tratamiento y contacto para la realización de semejante revestimiento de capa mínima varían dependiendo de la clase de aplicación y dependen en particular de la corriente del fluido acuoso que actúa sobre la superficie metálica a ser tratada. De este modo se realiza la formación de la pasivación en procedimientos en los que la composición se aplica por inyección de manera más rápida que en aplicaciones de inmersión. Independientemente de la clase de aplicación, a través de las composiciones de acuerdo con la invención (A) debido a la estructura de capa de pasivación auto-limitante no se obtienen revestimientos de capas de hierro claramente por encima de 200 mg/m^2 .

Para una formación de capa suficiente y propiedades óptimas de promoción de adhesión de las capas de pasivación en las superficies de cinc que se realizan a través de la puesta en contacto de las composiciones de acuerdo con la invención (A) con un componente metálico que presenta por lo menos parcialmente superficies de cinc, directamente después de la pasivación alcalina con o sin una etapa de lavado subsiguiente deberían estar presentes revestimientos de capas de hierro de por lo menos 20 mg/m^2 , pero no más de 150 mg/m^2 .

El procedimiento de acuerdo con la invención es de importancia técnica, en particular, en el pretratamiento de carrocerías de automóviles, puesto que la pasivación alcalina de la purificación alcalina de la carrocería puede efectuarse directamente de manera subsiguiente, es decir, sin una etapa de lavado intermedia. Si la composición de acuerdo con la invención (A) incluye adicionalmente agentes tensioactivos no iónicos, entonces se puede realizar la

purificación alcalina de la carrocería y la pasivación alcalina de las superficies de cinc en una sola etapa. Es decir, una separación de la etapa de purificación alcalina y la etapa de pasivación alcalina a través de una etapa de lavado es tan innecesaria como la realización de la purificación y la pasivación alcalina en dos etapas de procedimiento y en baños diferentes.

5 Por consiguiente, un procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado en particular por lo menos por que el componente metálico que presenta por lo menos parcialmente superficies de cinc se pone en contacto primero en un baño de purificación y de desengrasado con un limpiador alcalino, en donde el limpiador alcalino presenta preferentemente un valor de pH en el intervalo de 9-14, sin que antes de la subsiguiente puesta en contacto con la composición alcalina acuosa (A) se realice una etapa de lavado.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención como ya se mencionó anteriormente se produce una capa de pasivación inorgánica que contiene hierro y fosfato en las superficies de cinc, mientras que en las restantes superficies del componente metálico que pueden ser por ejemplo superficies de hierro, acero y/o aluminio, no se detectó una deposición de semejante superficie inorgánica. La deposición específica de la capa de pasivación sobre las superficies de cinc lleva de manera sorprendente a una clara mejora de las propiedades de protección contra la corrosión de estas superficies cuando se realiza de forma adicional una pasivación ácida del componente metálico completo. Semejante pasivación ácida es una medida habitual en la industria de automóviles para el pretratamiento antes de una estructura de esmalte de recubrimiento orgánico que comienza de manera normal con un esmaltado por inmersión de la carrocería pretratada.

15 Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente ventajoso si después de la pasivación alcalina en una etapa de procedimiento adicional sigue una pasivación ácida con una etapa de lavado intermedia, en donde la pasivación ácida se lleva a cabo poniendo en contacto el componente metálico con una composición ácida acuosa (B) que contiene en total por lo menos 5 ppm, pero en total no más de 1500 ppm de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos circonio, titanio y/o hafnio con respecto a los elementos antes mencionados y preferentemente también aquellos compuestos inorgánicos hidrosolubles que liberan iones de fluoruro.

20 La composición acuosa (B) de la pasivación ácida en el procedimiento preferido de acuerdo con la invención, descrito anteriormente, es preferentemente libre de cromo, es decir, contiene menos de 10 ppm, preferentemente menos de 1 ppm de cromo, en particular, no contiene cromo (VI). Se prefieren adicionalmente aquellas composiciones ácidas acuosas (B) en el procedimiento de acuerdo con la invención que como compuestos hidrosolubles de los elementos circonio, titanio y/o hafnio contienen apenas compuestos hidrosolubles de los elementos circonio y/o titanio, de manera particularmente preferida compuestos hidrosolubles del elemento circonio. Los compuestos hidrosolubles preferidos de los elementos circonio y/o titanio son aquellos compuestos que se disocian en solución acuosa en aniones de complejos de flúor de los elementos titanio y/o circonio. Semejantes compuestos preferidos son por ejemplo H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 y $(NH_4)_2ZrF_6$ y los compuestos análogos de titanio. También es posible usar de acuerdo con la invención compuestos libres de flúor de los elementos titanio y/o circonio como compuestos hidrosolubles, por ejemplo $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ o $TiO(SO_4)$. La composición ácida acuosa (B) incluye en un procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente como compuestos inorgánicos hidrosolubles que se disocian en iones de cobre, en particular, por lo menos 1 ppm pero no más de 50 ppm de iones de cobre.

45 Ejemplos de realización:

Etapas individuales del procedimiento en una instalación de inyección para el pretratamiento de chapas de acero galvanizado (HDG: Gardobond® MBZE5; Fa. Chemetall):

50 A. Purificación alcalina (pH 11):

3 % en peso de Rodline® 1574A (Fa. Henkel), 0,4 % en peso de Ridosol® 1270 (Fa. Henkel) que contiene H_3PO_4 , $K_4P_2O_7$, gluconato de sodio, sal de sodio del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, KOH. Duración del tratamiento a 60 °C y 1 bar de presión de inyección: 120 segundos.

55 B. Enjuague con agua completamente desalinizada ($<1 \mu S cm^{-1}$)

C. Pasivación alcalina:

60 Composición (A) que consta de

1,09 % en peso de KOH

0,19 % en peso de H_3PO_4

0,22 % en peso de $K_4P_2O_7$

0,06 % en peso de gluconato de sodio

65 0,04 % en peso de sal de sodio del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico

0,23 % en peso de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Resto de agua completamente desalinizada ($< \mu\text{Scm}^{-1}$)
 Valor de pH 13
 Alcalinidad libre: 2 punto
 Duración del tratamiento a 55 °C y 1 bar de presión de inyección: 60 segundos

5

D. Pasivación ácida:

Composición (B) que consta de
 0,34 g/l de H_2ZrF_6
 0,12 g/l de bifluoruro de amonio
 39 ppm de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Resto de agua completamente desalinizada ($< \mu\text{Scm}^{-1}$)
 Valor de pH 4
 Duración del tratamiento a 30 °C y 1 bar de presión de inyección: 120 segundos

10

15

E. Estructura del esmalte:

Cathoguard® 500 (Fa. BASF): Espesor de la capa de 20-22 μm

20

La influencia del valor de pH sobre la formación de capas de pasivación sobre superficies de cinc a través de la puesta en contacto con composiciones (A) se reproduce en la tabla 1 y muestra claramente que se logran revestimientos de capas suficientes de hierro recién por encima de un valor de pH de 11.

Tabla 1

Influencia del valor de pH sobre la formación de capas sobre chapas de cinc (chapas de cinc de titanio según DIN EN 988: 99.995 % atómico de Zn, Fa. Cinkarna) durante la pasivación alcalina con composiciones de acuerdo con una secuencia de procedimiento A-B-C, en donde el valor de pH de las composiciones en la etapa C se ajustó en la presencia de un sistema tampón de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ con sosa cáustica.

Valor de pH	10,4	11,2	12,0
Alcalinidad libre	2,6	5,0	5,0
Revestimiento de capa* de hierro en mg/m^2	-	18	30
Prueba de mancha** en fosfato	Negativa	Negativa	Positiva

* Medición con analizador de fluorescencia de rayos X Niton® XL3t 900 (Fa. Thermo Fisher Scientific)

** Prueba de mancha con reactivo de vanadato y molibdato: coloración amarilla = "positiva"

25

La tabla 2 muestra la influencia de la pasivación alcalina en un procedimiento de acuerdo con la invención (secuencia del procedimiento A-C-B-D-B-E) sobre la infiltración corrosiva del esmalte catódico de inmersión sobre una cinta de acero galvanizado y los resultados en la prueba de impacto de piedra. Los valores de corrosión y los valores de adhesión de esmalte obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención se mejoran claramente en comparación con un procedimiento que apenas prevé la purificación alcalina como pretratamiento antes de una pasivación ácida y un subsiguiente esmaltado por inmersión (secuencia del procedimiento A-B-D-B-E).

30

Tabla 2

Diferentes secuencias de procedimiento para el pretratamiento de protección contra la corrosión de cinta de acero galvanizado

	Secuencia de procedimiento	U/2* en mm	Valor K**	Revestimiento de capa*** de hierro en mg/m^2
HDG	A-B-D-B-E	4,3	5,0	-
	A-C ¹ -B-D-B-E	3,5	4,6	218
	A-C ² -B-D-B-E	3,2	3,7	55
	A-C-B-D-B-E	2,8	3,0	64
ZE	A-B-D-B-E	3,3	4,6	-
	A-C ¹ -B-D-B-E	3,0	4,0	218
	A-C ² -B-D-B-E	2,7	3,4	55
	A-C-B-D-B-E	2,3	2,7	64

¹ Alcalinidad libre: 8 puntos

² Sin H_3PO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sal de sodio del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, gluconato de sodio: 0,24 % en

ES 2 488 397 T3

	Secuencia de procedimiento	U/2* en mm	Valor K**	Revestimiento de capa*** de hierro en mg/m ²
peso,	Alcalinidad libre: 2,5 puntos			
*	Infiltración en la ranura			
	Después de 10 vueltas de prueba climática alterna VDA 621-415			
**	Prueba de impacto de prueba DIN ISO 20567-1			
	Después de 10 vueltas de prueba climática alterna VDA 621-415			
***	Medición con analizador de fluorescencia de rayos X Niton® XL3t 900 (Fa. Thermo Fisher Scientific) en chapas de titanio de cinc de acuerdo con DIN EN 988			

Si la pasivación alcalina se realiza con una alcalinidad elevada (secuencia de procedimiento A-C¹-B-D-B-E), aunque se eleva en gran medida el revestimiento de capa de hierro sobre las superficies de cinc, se empeora en particular la adhesión de esmalte de acuerdo con la prueba de impacto de piedra. El empeoramiento con respecto a las propiedades de adhesión de esmalte ya es significativo con una alcalinidad libre de 6 puntos.

5 Una secuencia de procedimiento A-C²-B-D-B-E que se diferencia de un procedimiento de acuerdo con la invención apenas por que en la etapa de pasivación alcalina se emplea una composición que no contiene fosfato y no contiene pirofosfato, a pesar de un revestimiento de capa suficiente de hierro muestra una peor protección contra la corrosión en comparación con el procedimiento de acuerdo con la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición alcalina acuosa (A) que contiene
- 5 a) por lo menos 50 ppm de iones de hierro (III),
 b) por lo menos 100 ppm de iones de fosfato,
 c) por lo menos 100 ppm de formadores de complejos seleccionados a partir de compuestos orgánicos c1) que
 presentan por lo menos un grupo funcional seleccionado a partir de $-\text{COOX}$, $-\text{OPO}_3\text{X}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}$, en donde X
 10 representa o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcali y/o de metal de tierra alcalina y/o fosfatos
 condensados c2) calculados como PO_4 , en donde la composición presenta una alcalinidad libre de por lo menos
 1 punto, pero inferior a 6 puntos y un valor de pH de por lo menos 10,5.
2. Composición (A) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que esta última presenta un alcalinidad
 libre inferior a 5 puntos, pero preferentemente de por lo menos 2 puntos.
- 15 3. Composición (A) de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene
 por lo menos 100 ppm, pero no más de 2000 ppm de iones de hierro (III).
4. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación
 20 con respecto a la masa de iones de hierro (III) con respecto a iones de fosfato se ubica en un intervalo de 1 : 20 a 1 :
 2.
5. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación
 25 molar de todos los componentes c) con respecto a iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1 y asciende por lo menos a
 2 : 1, más preferentemente por lo menos 5.
6. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como
 componentes c) se incluyen fosfatos condensados c2) que se seleccionan preferentemente a partir de pirofosfatos,
 tripolifosfatos y/o polifosfatos.
- 30 7. Composición (A) de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que además del componente c2) contiene
 compuestos c1) que en estado protonado presentan preferentemente un número de ácido de por lo menos 250.
8. Composición (A) de acuerdo con las reivindicaciones 5, 6 y 7, caracterizada por que se seleccionan los
 35 compuestos orgánicos c1) a partir de ácidos hidroxicarboxílicos α , β y/o γ , ácido hidroxietano-1,1- difosfónico, ácido
 [(2-hidroxietil)(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, ácido dietileno-triaminapentaquis (metileno-fosfónico) y/o ácido
 amino-tris-(metileno-fosfónico) y sales de los mismos, en donde la relación molar de componentes c1) con respecto a
 iones de hierro (III) es inferior a 1 : 1, preferentemente inferior a 3 : 4, pero asciende preferentemente a por lo menos
 1 : 5.
- 40 9. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene
 además agentes tensioactivos no iónicos que se seleccionan preferentemente a partir de uno o más alcoholes
 grasos etoxilados y/o propoxilados C10-C18 con un total de por lo menos dos pero no más de 12 grupos alcoxi que
 pueden estar presentes parcialmente de manera cerrada en los grupos terminales con un radical alquilo.
- 45 10. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene
 menos de un total de 10 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo
 y/o cerio, en particular, menos de 1 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto.
- 50 11. Composición (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores que contiene
- a) 0,05-2 g/kg de iones de hierro (III),
 b) 0,1-4 g/kg de iones de fosfato,
 c) por lo menos 0,1 g/kg de formadores de complejos seleccionados a partir de compuestos orgánicos c1) que
 55 presentan por lo menos un grupo funcional seleccionado a partir de $-\text{COOX}$, $-\text{OPO}_3\text{X}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}$, en donde X
 representa opcionalmente un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcali y/o de metal de tierra alcalina y/o
 fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 ,
 d) en total 0,01-10 g/kg de agentes tensioactivos no iónicos,
 e) en total menos de 10 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno,
 60 cromo y/o cerio, en particular, menos de 1 ppm de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto,
 en donde no se incluyen más de 10 g/l de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 y la relación molar de
 la suma de los componentes c1) y c2) con respecto a los iones de hierro (III) es mayor que 1 : 1.
12. Procedimiento para la pasivación alcalina de componentes metálicos que presentan por lo menos parcialmente
 65 superficies de cinc o aleaciones de cinc, caracterizado por que el componente metálico se pone en contacto con una
 composición alcalina acuosa (A) de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que las superficies de cinc o aleaciones de cinc del componente metálico inmediatamente después de la pasivación alcalina con o sin una etapa de lavado subsiguiente presentan un revestimiento de capa de hierro que asciende por lo menos a 20 mg/m², pero no más de 150 mg/m².

5
14. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado por que el componente metálico en un baño de purificación y desengrasado primero se pone en contacto con un limpiador alcalino, en donde el limpiador alcalino presenta un valor de pH en el intervalo de 9-14, sin que antes de la subsiguiente puesta en contacto con la composición alcalina acuosa (A) se realice una etapa de lavado.

10
15. Procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que después de la pasivación alcalina en una etapa de procedimiento adicional sigue una pasivación ácida con una etapa de lavado intermedia, en donde la pasivación ácida se lleva a cabo poniendo en contacto el componente metálico con una composición ácida acuosa (B) que contiene en total por lo menos 5 ppm, pero en total no más de 1500 ppm de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos circonio, titanio y/o hafnio con respecto a los elementos antes mencionados y preferentemente también compuestos inorgánicos hidrosolubles que liberan iones de fluoruro.

15