

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 555**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/02** (2006.01)

**C09D 7/06** (2006.01)

**C09D 133/02** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011 E 11764189 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2625312**

54 Título: **Procedimiento para la pasivación de superficies metálicas con composiciones acuosas que contienen tensioactivos**

30 Prioridad:

**05.10.2010 EP 10186565**

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

**01.09.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VANDERMEULEN, GUIDO;  
FESSENBECKER, ACHIM;  
LAUBUSCH, BERND;  
WITTELER, HELMUT y  
TROPSCH, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 544 555 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la pasivación de superficies metálicas con composiciones acuosas que contienen tensioactivos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas usando una composición acuosa, ácida que contiene un polímero que comprende grupos ácidos así como un tensioactivo no iónico a base de alcoholes alcoxilados.

Otro objeto de la presente invención es una composición acuosa, ácida para la pasivación de una superficie metálica, conteniendo la composición un polímero que comprende grupos ácidos y un tensioactivo no iónico, especial. La invención se refiere también al uso de la composición acuosa, ácida para la pasivación de una superficie metálica.

10 Igualmente, la presente invención se refiere a un revestimiento sobre una superficie metálica, que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito de acuerdo con la invención.

15 Los materiales metálicos, en particular hierro y acero, se galvanizan habitualmente para protegerlos frente a las influencias ambientales corrosivas. La protección frente a la corrosión del cinc se basa en que éste es más común que el propio material metálico y por tanto en primer lugar incluso se corroe. El cinc puede actuar como el denominado electrodo sacrificial con respecto a la superficie metálica. Dado que la propia capa de cinc está sometida también a la corrosión (herrumbre blanca), se retrasa el ataque corrosivo sobre una capa de cinc de este tipo con frecuencia mediante aplicación de una denominada capa de pasivación. La capa de pasivación retrasa el ataque corrosivo sobre la superficie metálica y puede servir simultáneamente para una mejora de la adherencia de capas de laca que eventualmente van a aplicarse. En lugar del término capa de pasivación se usa de manera sinónima con frecuencia el término capa de conversión.

20 La aplicación de la capas de pasivación se realiza por ejemplo en piezas metálicas galvanizadas (por ejemplo soportes electrogalvanizados o galvanizados en caliente) que a continuación se lacan. La aplicación se realiza también en aquellas piezas que se usan sin lacado. Igualmente se dotan superficies metálicas de aluminio o aleaciones de aluminio con frecuencia de una capa de pasivación, en particular cuando éstas deben lacarse posteriormente.

25 Para la fabricación de piezas de trabajo planas, metálicas, tales como por ejemplo piezas de automóvil, piezas de carrocería, revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de cubiertas o perfiles de ventanas, se usan como materia prima actualmente de manera habitual bandas metálicas largas que por medio de técnicas adecuadas se moldean para dar las piezas moldeadas deseadas y/o se ensamblan. El tratamiento de protección frente a la corrosión de materiales metálicos de este tipo se realiza habitualmente en procedimientos de múltiples etapas. La superficie de metales tratados presenta con frecuencia varias capas distintas. Un tratamiento de protección frente a la corrosión puede realizarse en distintos puntos del procedimiento de fabricación. Según esto puede tratarse tanto de protección frente a la corrosión temporal como también de protección frente a la corrosión permanente. Una protección temporal se aplica por ejemplo sólo para el almacenamiento o transporte de la pieza metálica, por ejemplo de la banda metálica y se separa de nuevo antes del procesamiento definitivo.

30 Técnica y económicamente son especialmente importantes las bandas con una superficie galvanizada, en particular bandas de hierro o aleaciones de hierro, tal como por ejemplo acero, electrogalvanizadas o galvanizadas por inmersión en caliente. Además son importantes las bandas metálicas de aluminio o aleaciones de aluminio.

35 Por regla general se aplican sobre la superficie pasivada una o varias capas de laca adicionales. Éstas sirven por ejemplo para proteger la capa de pasivación y el metal frente a gases y/o líquidos corrosivos y/o frente a daños mecánicos (tales como por ejemplo desprendimiento de piedras). Ésta puede servir también para fines estéticos. Las capas de laca habitualmente son claramente más gruesas que las capas de pasivación. Los espesores típicos para una capa de laca alcanzan de 4  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$ .

40 En el estado de la técnica se obtuvieron capas de pasivación sobre superficies de cinc o de aluminio habitualmente mediante tratamiento de la pieza de trabajo que va a protegerse con soluciones ácidas acuosas de cromatos (por ejemplo  $\text{CrO}_3$ ) o soluciones ácidas, acuosas de sales de  $\text{Cr(III)}$  (véase el documento EP-A 0 907 762).

45 En presencia del oxígeno del aire se forma sobre la superficie de cinc o aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio en primer lugar una capa de óxido delgada que ralentiza el ataque corrosivo sobre el metal que se encuentra debajo de la misma. Normalmente, durante los procedimientos de pasivación que se basan en compuestos de cromo se disocia esta película de óxido existente y una parte del metal que va a protegerse y se incorpora al menos parcialmente en una película sobre la superficie metálica. Esta película se asemeja normalmente a la película de óxido existente de manera natural y contiene por regla general fosfato introducido de manera dirigida, metales pesados y/o fluoruros. Las capas de pasivación o de conversión así obtenidas deben proteger el metal que se encuentra debajo de las mismas de manera eficaz frente a un ataque corrosivo.

50 En tiempos recientes se desarrollaron también procedimientos de pasivación, por ejemplo, para chapas de acero revestidas de metal y mercancía en fardos (por ejemplo acero galvanizado por inmersión en caliente) a base de

- 5 polímeros como agentes formadores de película orgánicos. Según esto se usan en la mayoría de los casos soluciones ácidas acuosas de distintos polímeros formadores de película, que presentan por ejemplo grupos carboxilo, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico, para la formación de la capa de pasivación. Tras la aplicación de la formulación ácida se corroe normalmente la superficie metálica (por ejemplo cinc). Por regla general se liberan iones metálicos polivalentes (por ejemplo  $Zn^{2+}$ ) y aumenta el valor de pH en la proximidad a la superficie metálica. Puede tener lugar una reticulación y una formación de película de los polímeros ácidos con los iones metálicos polivalentes.
- 10 Dado que en el procedimiento de pasivación descrito usando polímeros ácidos se evita el uso de metales pesados tales como cromo, cobran importancia constantemente estos procedimientos de pasivación a base de polímeros. En el estado de la técnica se conocen distintas preparaciones de pasivación en la mayoría de los casos ácidas que contienen por regla general un polímero soluble en agua, que contiene grupos ácido, formador de película. También se describieron ya procedimientos para la pasivación usando estas preparaciones.
- 15 El documento DE-A 195 16 765 se refiere a un procedimiento para la generación de capas de conversión sobre superficies de cinc o aluminio mediante tratamiento con una solución ácida que contiene un agente formador de película orgánico así como iones aluminio en forma de un complejo soluble en agua con ácidos carboxílicos y ácidos fosfóricos formadores de quelatos. Como agentes formadores de película orgánicos se mencionan polímeros que contienen grupos carboxilo, en particular homopolímeros y/o copolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- 20 En el documento WO 2004/074372 se describe la pasivación de superficies metálicas usando co-polímeros que contienen ácido acrílico y ácido vinilfosfónico y/o ácido maleico, pudiendo contener la formulación de pasivación otros componentes.
- 25 El documento WO 2008/012248 describe preparaciones ácidas para la pasivación de superficies metálicas que contiene co-polímeros constituidos por monoésteres de ácido metacrílico con grupos hidrófobos (por ejemplo acetato de hidroxietilo), monómeros con grupos ácido fosfónico (por ejemplo ácido vinilfosfónico) y monómeros con grupos carboxilo (por ejemplo ácido acrílico).
- El documento WO 2006/134116 describe un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas mediante tratamiento de la superficie con una composición acuosa que contiene polímeros que contienen grupos ácido y cationes polivalentes tales como iones cinc, iones calcio, iones magnesio o iones aluminio.
- 30 El documento WO 2006/134117 describe un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas mediante tratamiento de la superficie con una composición acuosa que contiene polímeros ácidos con adición de ceras (por ejemplo ceras de polietileno).
- Tales soluciones de pasivación acuosas para la mejora de la protección frente a la corrosión se aplican con frecuencia directamente tras la línea de galvanización (por ejemplo de una galvanización en caliente) sobre la banda de acero galvanizada. La aplicación se realiza por regla general por medio de la técnica de laminación, usándose por ejemplo rodillos extractores sencillos o máquinas de revestimiento por rodillos tecnológicamente más costosas.
- 35 En los rodillos extractores tecnológicamente fáciles y económicos de realizar se aplica normalmente la solución de pasivación sobre la banda de acero galvanizada (por ejemplo se aplica por pulverización) y entonces se extrae por medio de un rodillo. Con ayuda de la técnica de rodillos extractores pueden obtenerse con frecuencia sólo capas de pasivación cualitativamente insuficientes, es decir irregulares. Cuando se plantean especiales exigencias a las capas aplicadas, se usa en la mayoría de los casos la "técnica revestimiento por rodillos" más costosa y más cara. Por regla general se aplica según esto la solución de pasivación en primer lugar sobre uno o varios rodillos y entonces se transfiere sobre la banda de acero. Con este procedimiento pueden obtenerse capas de pasivación más homogéneas en la mayoría de los casos de espesor de capa relativamente uniforme.
- 40 El tiempo que está a disposición para la formación de película, es decir la reticulación, del polímero ácido normalmente es comparativamente corto. En la pasivación continua de una banda de acero, desde la aplicación de la formulación sobre la banda de acero hasta el secado de la banda revestida en la secadora quedan dependiendo de la velocidad de la banda en la mayoría de los casos sólo algunos segundos, normalmente por ejemplo de 2 a 10 segundos.
- 45 En el documento WO 2009/047209 se describe un procedimiento continuo para el revestimiento de bandas de acero, en el que la composición de pasivación se aplica en primer lugar sobre un rodillo de revestimiento, se separa por racleado y entonces se transfiere sobre la banda de acero.
- 50 Un problema general en la aplicación de la capa de pasivación sobre la banda metálica es el denominado "estriado". Las películas de líquido acuosas, delgadas aplicadas por laminación se secan y forman películas sobre el acero de bandas aún caliente muy rápidamente, aún antes de que la solución de pasivación acuosa haya humedecido completamente la banda de acero. Así pueden producirse estructuras a modo de ondas (montañas y valles) con espesores de capa irregulares sobre la chapa. Dado que la protección frente a la corrosión de la capa de pasivación se limita normalmente por el punto más delgado de la capa de pasivación, tales capas de espesor irregular presentan una falta de protección frente a la corrosión.
- 55

Por motivos económicos y ecológicos se persigue como objetivo sin embargo por regla general una capa de pasivación lo más delgada posible. Normalmente, las cantidades aplicadas del revestimiento de pasivación no sobrepasa 2 g/m<sup>2</sup>. Esto corresponde a un espesor de capa de aproximadamente 2 μm. Por tanto, con cantidad de aplicación en promedio igual es ventajosa una capa uniforme, sin montañas ni valles, en comparación con una capa no uniforme.

Un objetivo de la presente invención es la facilitación de composiciones y procedimientos para el tratamiento de superficies metálicas, que sean adecuados para la formación de una capa de pasivación sobre superficies metálicas, debiéndose conseguir un revestimiento a ser posible uniforme de la capa de película de pasivación, en particular sin estructuras onduladas ("estriado") en la capa. Esta capa de película de pasivación homogénea debía ser además lo más delgada posible y debía presentar una estabilidad frente a la corrosión buena o mejorada. La capa de pasivación de acuerdo con la invención debe poder aplicarse por medio de técnica de laminación sencilla (por ejemplo por medio de un rodillo extractor) sobre la superficie de una banda metálica en un procedimiento continuo.

La capa de pasivación obtenida debe ser adecuada tanto para piezas de trabajo que se lacan posteriormente como también para aquéllas que se usan sin lacado. A este respecto ha de tenerse en cuenta en el lacado posterior de las piezas de trabajo que se garantice una adherencia suficiente de la capa de laca posterior sobre la capa de pasivación. Esto significa que debía mejorarse la adherencia de la laca sobre la capa de pasivación (o al menos no empeorar). La calidad de la adherencia de laca puede determinarse con la denominada prueba de corte reticular (véase la norma DIN-ISO 2409) en una superficie metálica plana y/o en una superficie metálica abollada de manera definida. Para ello se corta un patrón de corte reticular determinado en el revestimiento hasta la base revestida. Entonces se coloca una banda adhesiva definida sobre el corte reticular y se retira. El desconchado de los elementos reticulares revestidos se evalúa a continuación visualmente y se indica por medio de parámetros de corte reticular habitualmente en una escala de 0 a 5.

Además es importante la óptica de las capas de pasivación que contienen polímero, siendo deseables capas claras y transparentes. La óptica puede verse alterada mediante el denominado "enyesamiento". Según esto las capas ya no son completamente claras ni transparentes, sino que presentan manchas blancas más o menos no transparentes. El "enyesamiento" puede confundirse fácilmente con la formación de herrumbre blanca y puede dificultar el control de calidad. Por tanto, las capas de pasivación preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención o por medio de la composición de acuerdo con la invención debían presentar una óptica clara, transparente y una tendencia baja al enyesamiento.

Se encontró sorprendentemente que con ayuda de composiciones de pasivación que contienen tensioactivos seleccionados de manera especial pueden obtenerse capas de pasivación muy uniformes, homogéneas.

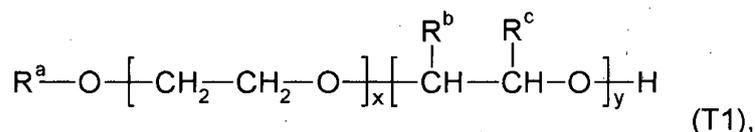
Las composiciones de acuerdo con la invención muestran una humectación sorprendentemente buena y muy rápida de la superficie metálica, de modo que se garantiza una formación de película homogénea, también con el uso de la técnica de rodillos extractores sencilla y económica.

Además se ha encontrado que pueden conseguirse estabilidades frente a la corrosión muy buenas, cuando se usa una combinación de los tensioactivos especiales con otro co-tensioactivo aniónico y/o no iónico.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de una superficie metálica, en el que una superficie metálica se pone en contacto con una composición acuosa que contiene (o que está constituida por) los siguientes componentes:

a) al menos un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero; en particular los grupos ácidos se seleccionan de grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico;

b) al menos un tensioactivo de fórmula general (T1)



en la que

R<sup>a</sup> es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular con 10 a 14; en particular de 10 a 13 átomos de carbono,

x es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,

y es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,

R<sup>b</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente R<sup>b</sup> se selecciona de metilo o etilo,

R<sup>c</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente R<sup>c</sup> es

hidrógeno,

con la condición de que al menos uno del resto R<sup>b</sup> o R<sup>c</sup> no es hidrógeno;

5 c) opcionalmente al menos un co-tensioactivo (T2), en particular seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno;

d) al menos un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;

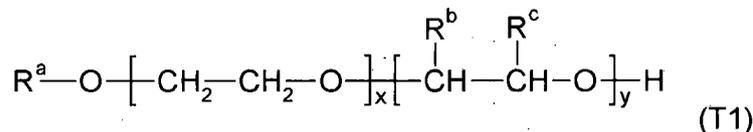
e) opcionalmente al menos otro componente (K);

encontrándose el valor de pH de la composición en el intervalo de 0,5 a 5, en particular en el intervalo de 0,5 a 2.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de una superficie metálica, tal como se ha descrito anteriormente, caracterizado porque se usa una composición, que contiene (o que está constituida por):

a) del 10 % al 40 % en peso al menos de un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero;

15 b) del 0,1 % al 1 % en peso al menos de un tensioactivo de fórmula general (T1)



en la que

20 R<sup>a</sup> es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular con 10 a 14, en particular de 10 a 13 átomos de carbono,

x es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,

y es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,

R<sup>b</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente R<sup>b</sup> se selecciona de metilo y etilo,

25 R<sup>c</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; R<sup>c</sup> es preferentemente hidrógeno;

con la condición de que al menos uno del resto R<sup>b</sup> o R<sup>c</sup> no es hidrógeno;

30 c) del 0 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2), en particular seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes C<sub>8-20</sub> etoxilados que comprenden un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno;

d) del 20 % al 89 % en peso al menos de un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua,

e) del 0 % al 30 % en peso al menos de otro componente (K)

La invención se refiere también a las propias formulaciones o composiciones y su preparación.

35 Para la pasivación por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una formulación acuosa ácida que comprende al menos un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos. En el caso de los polímeros (X) usados puede tratarse de homopolímeros y/o de copolímeros. También pueden usarse mezclas de varios polímeros distintos.

40 La formulación usada de acuerdo con la invención comprende preferentemente del 10 % al 40 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 30 % en peso y con frecuencia del 18 % al 25 % en peso del polímero o de los polímeros (X), con respecto a la cantidad de todos los componentes de la formulación (incluyendo el disolvente).

45 Por el término "soluble en agua" ha de entenderse en el sentido de esta invención que el o los polímeros (X) usados sean solubles en agua de manera homogénea y concretamente en las cantidades mencionadas para las composiciones. Preferentemente, los polímeros (X) usados debían ser miscibles con agua completamente (de manera ilimitada). En particular, los polímeros usados debían presentar una solubilidad de al menos 50 g/l, preferentemente 100 g/l y de manera especialmente preferente al menos 200 g/l en agua a temperatura ambiente y pH 7. Sin embargo ha de tenerse en cuenta que la solubilidad en agua de los polímeros (X) descritos que

comprenden grupos ácidos depende por regla general del valor del pH. Un polímero que a un determinado valor de pH no tiene una solubilidad suficiente para el fin de uso previsto, puede presentar en otro valor de pH una solubilidad aún suficiente.

5 De acuerdo con la invención, los polímeros (X) usados presentan al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g del polímero. Estas indicaciones de cantidad se refieren en particular a los grupos ácido libres. Preferentemente, los polímeros presentan al menos 0,9 mol de grupos ácido/100 g de polímero, de manera especialmente preferente al menos 1 mol de grupos ácido/100 g y con frecuencia incluso al menos 1,2 mol de grupos ácido/100 g. En una forma de realización de la invención no debían estar neutralizados más del 25 % en mol de los grupos ácido existentes en el polímero X, preferentemente no más del 20 % en mol y de manera especialmente preferente no más del 12 % en mol.

10 Los grupos ácidos de los polímeros (X) se seleccionan por regla general de grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico. Preferentemente, los grupos ácidos se seleccionan de grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico y grupos ácido fosfónico. De manera especialmente preferente, en el caso del polímero (X) usado se trata de un copolímero (X1) constituido por al menos dos monómeros distintos, que contienen grupos ácido, en particular por monómeros que contienen grupos carboxilo y por monómeros que contienen grupos ácido fosfónico.

15 De manera especialmente preferente, para la realización de la invención se usan homopolímeros o copolímeros que comprenden unidades de ácido acrílico y/o unidades de ácido metacrílico.

20 En particular, en el caso del polímero (X) se trata de uno o varios copolímeros solubles en agua (X1) constituidos por unidades monoméricas de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico (M1) y monómeros monoetilénicamente insaturados distintos de éstos con grupos ácidos (M2). Opcionalmente pueden estar contenidos además éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico que presentan grupos OH (M3). Opcionalmente pueden estar presentes otros monómeros (M4) como unidades estructurales.

25 En una forma de realización preferente de la invención, en el caso del polímero soluble en agua (X) se trata de un copolímero (X1) que está constituido por los siguientes monómeros (o contiene éstos):

M1: del 30 % al 90 % de ácido metacrílico y/o ácido acrílico;  
en peso

M2: del 10 % al 70 % al menos de otro monómero distinto de (M1), monoetilénicamente insaturado que  
en peso presenta uno o varios grupos ácidos (en particular ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 7 átomos de carbono, ácidos fosfóricos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, preferentemente ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados)

opcionalmente M3: del al menos de un éster de ácido metacrílico y/o éster de ácido acrílico que presenta grupos  
0 % al 40 % en peso OH;

opcionalmente M4: del al menos de otro monómero distinto de (M1), (M2) y (M3) etilénicamente insaturado.  
0 % al 30 % en peso

Estas indicaciones de % en peso se refieren a la suma (100 % en peso) de todos los monómeros en el copolímero (X1).

30 Además pueden usarse en el contexto de la presente invención los polímeros (X) preferentes descritos en el documento WO 2009/047209 que comprenden grupos ácido. Para los polímeros (X) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse las formas de realización descritas en el documento WO 2009/047209 con respecto a los monómeros (M1), (M2), (M3) y (M4).

35 La cantidad de unidades de ácido acrílico y/o unidades de ácido metacrílico (M1) en el copolímero (X1) asciende a del 30 % al 90 % en peso, preferentemente del 40 % al 80 % en peso y de manera especialmente preferente del 50 % al 70 % en peso, refiriéndose esta indicación a la suma de todos los monómeros en el polímero.

La cantidad de los monómeros (M2) en el copolímero (X1) asciende a del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso, y de manera especialmente preferente del 30 % al 50 % en peso, respectivamente con respecto a la suma de todos los monómeros en el polímero.

40 En el caso del monómero (M2) se trata de al menos un monómero distinto de (M1), sin embargo que puede copolimerizarse con (M1), monoetilénicamente insaturado, que presenta uno o varios grupos ácidos, seleccionándose los grupos ácidos de grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico o grupos ácido sulfónico. Pueden usarse varios monómeros (M2) distintos. Con respecto a las formas de realización preferentes del monómero (M2) se remite al documento WO 2009/047209.

45 Los ejemplos de monómeros (M2) de este tipo comprenden ácido crotónico, ácido vinilacético, semiésteres C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido

alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), ácido vinilfosfónico, fosfato de monovinilo, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Preferentemente se usa ácido vinil-fosfónico como monómero (M2).

5 El copolímero (X1) puede contener además opcionalmente al menos un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico que presenta grupos OH como módulo monomérico (M3). Preferentemente se trata de ésteres de ácido monohidroxiacrílico y/o ésteres de ácido monohidroximetacrílico. Preferentemente se usa acrilato de hidroxietilo como monómero (M3).

La cantidad de los monómeros (M3) en el copolímero (X1) asciende a del 0 % al 40 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, preferentemente del 1 % al 30 % en peso.

10 Con respecto a las otras formas de realización preferentes del monómero (M3) se remite al documento WO 2009/047209.

Además de los monómeros (M1), (M2), así como eventualmente (M3) puede usarse opcionalmente del 0 % al 30 % en peso al menos de otro monómero distinto de (M1), (M2) y (M3), etilénicamente insaturado (M4). Además, preferentemente no se usan otros monómeros.

15 Los monómeros (M4) pueden servir para el control de precisión de las propiedades del copolímero (X1). Pueden usarse también varios monómeros (M4) distintos. Éstos se seleccionan por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del copolímero, con la condición de que deben poder copolimerizarse con los monómeros (M1), (M2) y (M3). Preferentemente se trata de monómeros monoetilénicamente insaturados. En casos especiales pueden usarse sin embargo también bajas cantidades de monómeros con varios grupos que pueden polimerizarse. Mediante esto puede reticularse el copolímero en bajo alcance. Los ejemplos de monómeros (M4) adecuados  
20 comprenden en particular ésteres alquílicos alifáticos del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Adicionalmente son adecuados viniléteres o aliléteres, tales como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, 2-etilhexilviniléter, vinilciclohexiléter, vinil-4-hidroxibutiléter, decilviniléter, 2-(dietil-amino)etilviniléter, 2-(di-n-butil-amino)etilviniléter o metildiglicolviniléter o los correspondientes compuestos alílicos. Igualmente pueden usarse ésteres vinílicos tales como por ejemplo  
25 acetato de vinilo o propionato de vinilo. Pueden usarse también co-monómeros básicos, tales como por ejemplo acrilamida y acrilamidas sustituidas con alquilo.

30 Los ejemplos de monómeros de reticulación comprenden moléculas con varios grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo di(met)acrilatos tales como di(met)-acrilato de etilenglicol o di(met)-acrilato de butanodiol-1,4 o poli(met)acrilatos tales como tri(met)-acrilato de trimetilolpropano o también di(met)acrilatos de oligo- o polialquilenglicoles, tales como di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol. Otros ejemplos comprenden (met)acrilato de vinilo o butanodioldiviniléter.

La expresión “(met)acrilato” tal como se usa en el presente documento, designa o bien un grupo arilo o un grupo metacrilato.

35 La cantidad de todos los monómeros (M4) usados juntos asciende a del 0 % al 30 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 10 % en peso. En caso de que estén presentes monómeros de acción reticulante (M4), su cantidad no debía sobrepasar por regla general el 5 %, preferentemente el 2 % en peso (con respecto a la cantidad total de todos los monómeros usados para el procedimiento). Ésta puede ascender por ejemplo a de 10 ppm al 1 % en peso.

40 Con respecto a las formas de realización preferentes del monómero (M4) se remite al documento WO 2009/047209.

Una forma de realización preferente se refiere al procedimiento descrito anteriormente, caracterizado porque en el caso del polímero soluble en agua (X) se trata de un copolímero (X1) que está constituido por los siguientes monómeros (o contiene éstos):

M1: del 20 % al 60 % en peso de ácido acrílico;

M2: del 20 % al 60 % en peso de ácido vinilfosfónico;

M3: del 1 % al 40 % en peso de acrilato de hidroxietilo.

45 La preparación de los polímeros (X) o copolímeros (X1) puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto. Preferentemente se preparan los copolímeros mediante polimerización por radicales de los componentes mencionados (M1), (M2) y opcionalmente (M3) y/o (M4) en soluciones acuosa. El experto conoce detalles para la realización de una polimerización por radicales. Por ejemplo en el documento WO 2006/021308 o en el documento WO 2006/134116 se describen procedimientos de preparación para los copolímeros (X1).

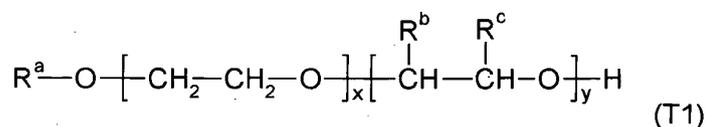
50 Los copolímeros (X1) sintetizados pueden aislarse a partir de la soluciones acuosa por medio de procedimientos habituales, conocidos por el experto, por ejemplo mediante concentración de la soluciones, secado por pulverización, liofilización o precipitación. Preferentemente no se aíslan los copolímeros (X1) tras la polimerización a

partir de las soluciones acuosa, sino que las soluciones obtenidas de los copolímeros se usan (eventualmente tras adición de otros aditivos) como tales para el procedimiento de acuerdo con la invención. Para facilitar un uso posterior directo de este tipo, debería medirse la cantidad del disolvente acuoso usado para la polimerización desde el principio de modo que la concentración del polímero en el disolvente sea adecuada para la aplicación. Puede prepararse también en primer lugar un concentrado que se diluye sólo *in situ* con agua u opcionalmente otros disolventes hasta la concentración deseada.

El peso molecular, en particular con respecto al peso molecular promediado en peso  $M_w$ , de los polímeros (X) o copolímeros (X1) usados para el procedimiento de acuerdo con la invención se determina por el experto dependiendo de la aplicación deseada. Pueden usarse por ejemplo polímeros con un peso molecular  $M_w$  de 3.000 g/mol a 1.000.000 g/mol. Han dado buen resultado en particular polímeros con 5.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 10.000 g/mol a 250.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 15.000 a 100.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 20.000 g/mol a 75.000 g/mol.

El componente tensioactivo (T1) está contenido en la composición acuosa usada en el procedimiento de acuerdo con la invención por regla general en una cantidad del 0,1 % al 1 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 0,5 % en peso, en particular del 0,1 % al 0,4 % en peso.

La composición acuosa anteriormente descrita contiene en particular al menos un tensioactivo de fórmula general (T1),



en la que

- 20  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular 10 a 13 átomos de carbono,  
 $x$  es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,  
 $y$  es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,  
 $R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $R^b$  se selecciona de metilo o etilo,  
 25  $R^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente  $R^c$  es hidrógeno,

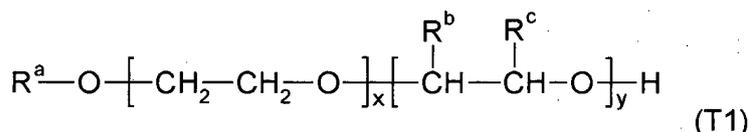
con la condición de que al menos uno del resto  $R^b$  o  $R^c$  no es hidrógeno.

En una forma de realización preferente, en el caso de  $R^a$  se trata de un resto alquilo ramificado. En particular, en el caso de  $R^a$  puede tratarse de un resto iso-alquilo, con 8 a 18, en particular de 10 a 13 átomos de carbono que comprende al menos un grupo  $(CH_3)_2-CH-$ .

En una forma de realización preferente de la invención se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención descrito un tensioactivo de fórmula general (T1) indicada anteriormente, en la que

- 35  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 10 a 14 átomos de carbono,  
 $x$  es un número entero de 5 a 8,  
 $y$  es un número entero de 1 a 4,  
 $R^b$  se selecciona de metilo y etilo, preferentemente  $R^b$  es metilo,  
 $R^c$  es hidrógeno.

En otra forma de realización preferente de la invención se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención descrito un tensioactivo de fórmula general (T1),

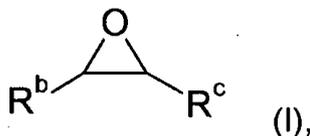


40 en la que

- 45  $R^a$  es un resto iso-alquilo con 10 a 14 átomos de carbono,  
 $x$  es un número entero de 5 a 8,  
 $y$  es un número entero de 1 a 4,  
 $R^b$  es metilo,  
 $R^c$  es hidrógeno.

Los tensioactivos usados de acuerdo con la invención presentan por regla general una estructura de bloque, estando dispuestas las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de alquileo de la manera indicada en la fórmula (T1).

- 5 Los tensioactivos (T1) usados de acuerdo con la invención pueden obtenerse partiendo de los correspondientes alcoholes mediante reacción con óxido de etileno y reacción posterior con al menos un óxido de alquileo de la siguiente fórmula general (I)



en la que

- 10  $\text{R}^b$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $\text{R}^b$  se selecciona de metilo o etilo,  
 $\text{R}^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente  $\text{R}^c$  es hidrógeno.

- 15 Preferentemente se usa como óxido de alquileo de fórmula general (I) óxido de propileno. Las estructuras generales indicadas del tensioactivo (T1) deben incluir todas las formas posibles de enlace, tal como las conoce el experto. El experto conoce adicionalmente procedimientos y catalizadores adecuados para la preparación de alcoholes alcoxilados.

Co-tensioactivo (T2)

- 20 Mediante adición de un co-tensioactivo aniónico o no iónico (T2) puede elevarse en particular la estabilidad en almacenamiento y la transparencia de la soluciones polimérica. El co-tensioactivo (T2) puede servir en particular para mejorar la solubilidad del tensioactivo (T1).

- 25 La composición acuosa usada en el procedimiento descrito anteriormente puede contener opcionalmente al menos un co-tensioactivo (T2), en particular seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno. Pueden usarse igualmente derivados alcoxilados, en particular etoxilados, de los tensioactivos aniónicos mencionados anteriormente como co-tensioactivo (T2) en el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 30 Se prefiere al menos un co-tensioactivo (T2) seleccionado del grupo que está constituido por cumenosulfato, 2-etilhexilsulfato, alquil(C<sub>8-20</sub>)-bencenosulfonatos, alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno.

El co-tensioactivo (T2) puede estar contenido en particular en el intervalo del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0 % al 1 % en peso en la composición acuosa.

- 35 En una forma de realización preferente se refiere la invención a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, caracterizado porque la composición usada contiene del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 % al 0,8 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2) seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno. En particular está contenido el co-tensioactivo (T2) en la misma cantidad hasta el doble de la cantidad que el tensioactivo (T1) (es decir en una proporción de T2:T1 de 1:1 a 2:1).

- 45 Como disolvente (L) se usa en las composiciones de manera preferente exclusivamente agua. El disolvente puede comprender además de agua disolventes orgánicos miscibles con agua en bajas cantidades. En particular pueden usarse bajas cantidades de disolventes orgánicos, seleccionados de monoalcoholes tales como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores tales como etilenglicol o polieterpolioles, eteralcoholes tales como butilglicol o metoxipropanol y N-metilpirrolidona. Generalmente asciende la cantidad del agua al menos al 80 % en peso (con respecto a la cantidad total de disolvente), preferentemente al menos al 90 % en peso (con respecto a la cantidad total de disolvente) y con frecuencia al menos al 95 % en peso (con respecto a la cantidad total de disolvente).

- 50 El disolvente está contenido preferentemente en una cantidad del 20 % al 89 % en peso en la composición acuosa descrita anteriormente, preferentemente del 20 % al 80 % en peso, preferentemente del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso (con respecto a toda la

composición acuosa).

Como otros componentes (K), la composición acuosa descrita anteriormente puede contener al menos uno de los siguientes componentes:

- 5 a. componentes que contienen iones fosfato, en particular en una cantidad del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso;
- b. ácidos inorgánicos y orgánicos (por ejemplo ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético), en particular en una cantidad del 0 % al 10 % en peso;
- c. compuestos de iones metálicos polivalentes (por ejemplo compuestos de  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), en particular en una cantidad del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2 %;
- 10 d. solubilizadores (aniónicos, no iónicos, catiónicos), en particular en una cantidad del 0 % al 1 % en peso;
- e. agentes reticuladores orgánicos; por ejemplo poliaminas; también en su forma protonada; en particular en una cantidad del 0 % al 10 % en peso;
- f. agentes desespumantes (por ejemplo silanos, silanos modificados), en particular en una cantidad del 0,001 % al 0,1 % en peso;
- 15 g. agentes aireadores (por ejemplo alcoholes de cadena larga), en particular en una cantidad del 0,001 % al 0,1 % en peso;
- h. activadores (por ejemplo nitrato, nitrobenzenosulfonato), en particular en una cantidad del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0 % al 0,5 % en peso;
- i. agentes secuestrantes de hidrógeno (por ejemplo sales de hidroxilamonio, peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), nitrato), en particular en una cantidad del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0 % al 0,5 % en peso;
- 20 j. co-disolventes (por ejemplo 2-etilhexiletoxilato, butildiglicol, propildiglicol), en particular en una cantidad del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso;
- k. aditivos protectores frente a la corrosión (por ejemplo heterociclos que contienen nitrógeno, ésteres de ácido fosfórico, ácidos mono-, di- y tricarbónicos orgánicos), en particular en una cantidad del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso;
- 25 l. agentes formadores de complejo (por ejemplo derivados del ácido aminoacético, derivados de ácido fosfónico), en particular en una cantidad del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso.

30 La cantidad de componentes adicionales (K) debía ascender en total a no más del 30 % en peso, en particular no más del 20 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso y en particular preferentemente no más del 5 % en peso (respectivamente con respecto a la composición total).

La composición acuosa usada en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta por regla general un valor de pH inferior a 5, en particular un valor de pH de 0,5 a 5, preferentemente de 0,5 a 2,0. El valor de pH de la preparación depende del tipo y concentración de los polímeros usados (X). Éste puede verse influido sin embargo mediante la adición de otros componentes básicos o ácidos en la formulación. Así, la formulación usada puede 35 contener además de los polímeros ácidos aún ácidos inorgánicos u orgánicos o mezclas de los mismos. La elección de este tipo de ácido no es limitada, siempre que no se produzcan efectos negativos junto con los otros componentes de la composición acuosa.

Los ejemplos de ácidos adecuados comprenden ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácidos fosfónicos orgánicos tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido m-nitrobenzenosulfónico y derivados de los mismos, ácido nítrico, ácido fórmico o ácido acético. Se prefieren ácidos que contienen fósforo tales como ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido fosfónico ( $H_3PO_3$ ), los ácidos fosfónicos orgánicos mencionados, ácido nítrico ( $HNO_3$ ) o ácido metanosulfónico. 45 Preferentemente puede tratarse de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) u otro ácido que contiene fósforo.

La acidez de las composiciones acuosas usadas puede originarse también esencialmente mediante los grupos ácidos del polímero (X). La cantidad de ácidos adicionales junto a los polímeros (X) en la composición acuosa no sobrepasa por tanto en particular el 30 % en peso (con respecto a la cantidad de todos los componentes en la composición). Preferentemente no debían sobrepasar el 25 % en peso, de manera especialmente preferente el 20 % 50 en peso y de manera muy especialmente preferente el 10 % en peso. En una segunda forma de realización especialmente preferente de la invención no están presentes ácidos adicionales. Los grupos ácido del polímero (X) se encuentran preferentemente como grupos ácido libres.

En una forma de realización preferente de la invención, la composición acuosa usada puede contener como componente adicional al menos un tipo de iones metálicos polivalentes seleccionados del grupo que está constituido por  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ . Preferentemente se trata de  $Zn^{2+}$  y/o  $Mg^{2+}$ , de manera especialmente preferente de  $Zn^{2+}$ . Preferentemente, la composición no comprende otros iones metálicos. En particular, los iones pueden presentar enlaces de complejo con los grupos ácidos del polímero. En caso de estén presentes, la cantidad de aditivos de compuestos con iones metálicos polivalentes (seleccionados del grupo que está constituido por  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ ) asciende a del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2 %. 55

- 5 En caso de que estén presentes iones metálicos o compuestos metálicos, se trata preferentemente de composiciones que no contienen compuestos de cromo. Además no debían estar presentes preferentemente fluoruros metálicos o fluoruros metálicos complejos. La pasivación de acuerdo con la invención es por tanto preferentemente una pasivación libre de cromo, de manera especialmente preferente una pasivación libre de cromo y fluoruro.
- Las composiciones acuosas que van a usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante mezclado de los componentes descritos anteriormente.
- 10 Como superficie metálica que va a tratarse puede usarse en general cualquier superficie metálica discrecional, tratándose en particular de superficies de metales no preciosos. Puede tratarse, por ejemplo, de superficies que contienen o que están compuestas esencialmente de hierro, aleaciones de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, Sn y aleaciones de Sn, Mg o aleaciones de Mg. En el caso de los aceros puede tratarse tanto de aceros poco aleados como de aceros muy aleados. Con frecuencia se trata en el caso de la superficie metálica de aluminio o aleaciones de aluminio o de cinc o aleaciones de cinc, obteniéndose una superficie de cinc o aleaciones de cinc en general mediante un proceso de galvanización de un material metálico tal como hierro o acero.
- 15 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la pasivación de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. A este respecto puede tratarse de las superficies de cuerpos o piezas de trabajo que están compuestos completamente de los metales o aleaciones antes mencionados. Sin embargo puede tratarse también de las superficies de cuerpos revestidos con Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, pudiendo estar compuestos los cuerpos de otros materiales, por ejemplo de otros metales, aleaciones, 20 polímeros o materiales compuestos. En particular puede tratarse de la superficie de hierro o acero galvanizado. El término "galvanizado" comprende también el revestimiento con una aleación de cinc, en particular la galvanización por inmersión en caliente con aleaciones de Zn-Al y la galvanización electrolítica con Zn-Ni, Zn-Fe, aleaciones de Zn/Mn y de Zn/Co.
- 25 Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la pasivación de una superficie metálica, caracterizado porque en el caso de la superficie metálica se trata de superficies que están compuestas esencialmente de uno o varios metales seleccionados del grupo que está constituido por cinc (Zn), aluminio (Al) y magnesio (Mg).
- El experto conoce aleaciones de Zn o de Al. Dependiendo del fin de aplicación deseado, el experto selecciona el tipo y la cantidad de partes constituyentes de la aleación. Otras partes constituyentes típicas de aleaciones de cinc 30 comprenden en particular Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu y Cd. También puede tratarse de aleaciones de Al/Zn, en las que Al y Zn están presentes en cantidad aproximadamente igual. En el caso de los revestimientos puede tratarse de revestimientos en gran parte homogéneos o también de revestimientos que presentan gradientes de concentración. Por ejemplo puede tratarse de acero galvanizado que se metalizó adicionalmente con Mg. Mediante esto puede producirse superficialmente una aleación de Zn/Mg. Otras partes constituyentes típicas de aleaciones de aluminio 35 son en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu y Ti.
- En una forma de realización preferente del procedimiento se trata de la superficie de un metal de bandas, preferentemente de aluminio o de una aleación de aluminio o de hierro o acero, en particular bandas de acero galvanizado electrolíticamente o galvanizado en caliente.
- 40 Con frecuencia se trata de la superficie de cuerpos moldeados que pueden obtenerse mediante procesos de procesamiento tales como separación, conformación y/o ensamblaje de los metales en banda mencionados. Los ejemplos son carrocerías de automóviles o partes de las mismas, estructuras de camiones, revestimientos para electrodomésticos (tales como por ejemplo lavadoras, lavavajillas, secadoras, cocinas eléctricas y de gas, microondas, congeladores o frigoríficos), revestimientos para aparatos o dispositivos técnicos (tales como por ejemplo máquinas, armarios de conexión, carcasas de ordenador o similares), elementos de construcción en el 45 sector de la arquitectura (tales como partes de pared, elementos de fachada, elementos de cubierta, ventanas o perfiles de puerta o tabiques), muebles de materiales metálicos (tales como armarios metálicos o estanterías metálicas).
- Las superficies metálicas que van a tratarse pueden presentar también capas de superficie delgadas oxídicas, hidroxídicas y/o carbonatadas o capas de estructura similar. Las capas de este tipo se forman sobre superficies 50 metálicas en contacto con la atmósfera habitualmente por sí mismas y están incluidas en el término "superficie metálica".
- En una forma de realización preferente, el procedimiento se refiere a un procedimiento continuo para la pasivación de bandas de acero galvanizadas en una instalación de revestimiento de rollos a continuación de la galvanización (por ejemplo galvanización electrolítica o galvanización por inmersión en caliente).
- 55 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden pasivarse bandas de acero galvanizadas por un solo lado o por los dos lados. Las bandas de acero galvanizadas presentan un espesor de 0,2 mm a 0,3 mm y una anchura de 0,5 m a 2,5 m. Las bandas de acero galvanizadas pueden obtenerse comercialmente para distintas aplicaciones. El experto selecciona una banda de acero adecuada dependiendo del fin de uso deseado.

Generalmente pueden usarse para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención las instalaciones de revestimiento de rollos conocidas, que se basan por ejemplo en la técnica de rodillos extractores o en la técnica de revestimientos por rodillos. Las instalaciones adecuadas se describen por ejemplo en el documento WO 2009/047209.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la pasivación de bandas de acero galvanizadas se realiza preferentemente por medio de un procedimiento continuo usando rodillos extractores. Para ello se mueve la banda de acero galvanizada por medio de rodillos de accionamiento. La composición de pasivación se aplica por pulverización por ejemplo por medio de una estación de pulverización sobre la banda de acero y forma una película húmeda. Por medio de uno o varios rodillos extractores se extrae la composición de pasivación en exceso. Se produce una película delgada, húmeda que puede secarse a continuación en una secadora.

10 Las bandas de acero pueden conducirse por la instalación habitualmente con una velocidad de 80 a 200 m/min, preferentemente de 50 a 150 m/min. La duración de tratamiento puede determinarse por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa de pasivación y otros factores. En procedimientos continuos es ventajoso que el intervalo de tiempo máximo entre la aplicación de la composición acuosa sobre la superficie metálica de la banda de acero y el secado de la película ascienda a de 1 a 60 s.

En el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente puede ponerse en contacto la superficie metálica con la composición acuosa, en particular mediante pulverización, inmersión o aplicación por laminación.

En una forma de realización preferente, el procedimiento descrito anteriormente para la pasivación de una superficie metálica comprende las siguientes etapas

- 20 i) eventualmente limpiar la superficie metálica para la eliminación de aceites, grasas, suciedad y/o películas de óxido;
- ii) eventualmente lavar la superficie metálica con agua;
- iii) poner en contacto una superficie metálica con una composición acuosa descrita anteriormente; aplicándose la composición acuosa en forma de una película húmeda sobre la superficie;
- 25 iv) secar la película húmeda obtenida en la capa iii), preferentemente a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 250 °C, en particular de 50 °C a 250 °C;
- v) eventualmente tratar posteriormente la superficie pasivada.

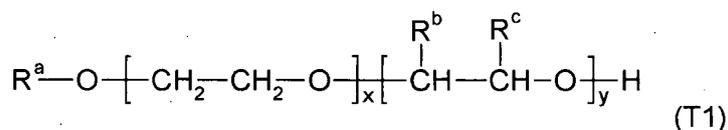
En una forma de realización preferente, la invención se refiere a un procedimiento descrito anteriormente, caracterizado porque la composición acuosa se aplica sobre la superficie metálica en forma de una película húmeda, aplicándose la composición acuosa en un peso de aplicación en el intervalo de 0,3 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,3 g/m<sup>2</sup> a 1 g/m<sup>2</sup>, en particular de 0,4 g/m<sup>2</sup> a 0,8 g/m<sup>2</sup> (con respecto a la suma de los sólidos de la composición acuosa) sobre la superficie metálica.

35 Las capas de pasivación obtenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención descrito presentan preferentemente un espesor de capa en el intervalo de 1 μm a 3 μm, preferentemente de 1 μm a 2 μm y un peso de aplicación en el intervalo de 0,3 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,3 g/m<sup>2</sup> a 1 g/m<sup>2</sup>, en particular preferentemente de 0,4 g/m<sup>2</sup> a 0,8 g/m<sup>2</sup> (con respecto a la suma de los sólidos de la composición acuosa).

En otro aspecto se refiere la presente invención a una composición para la pasivación de una superficie metálica que contiene

a) del 10 % al 40 % en peso al menos de un polímero (X) soluble en agua que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g del polímero; y estando contenidos preferentemente como grupos ácidos grupos carboxilo y grupos ácido fosfónico;

b) del 0,1 % al 1 % en peso al menos de un tensioactivo de fórmula general (T1),

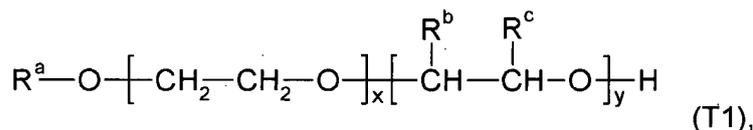


- en la que  
 $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular con 10 a 14; en particular de 10 a 13 átomos de carbono,  
 $x$  es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,  
 $y$  es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,  
 $R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $R^b$  se selecciona de metilo o etilo,  
 $R^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente  $R^c$  es hidrógeno,  
con la condición de que al menos uno del resto  $R^b$  o  $R^c$  no es hidrógeno;
- c) del 0 % al 2 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2), en particular seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno;
- d) del 20 % al 89 % en peso al menos de un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;
- e) del 0 % al 30 % en peso al menos de otro componente (K).

Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención contiene del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 % al 0,8 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2) seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno.

- Además se aplican para los componentes (polímero (X), tensioactivo (T1), co-tensioactivo (T2), disolvente (L), otros componentes (K)) las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención.
- 10 La presente invención se refiere además al uso de la composición descrita anteriormente para la pasivación de una superficie metálica, en particular de una superficie metálica que está compuesta esencialmente de uno o varios metales seleccionados del grupo que está constituido por cinc (Zn), aluminio (Al) y magnesio (Mg), en particular de acero galvanizado. En particular, la invención se refiere al uso de la composición descrita anteriormente para la pasivación de una banda de acero galvanizada en un procedimiento continuo.
- 15 Otro objeto de la presente invención es un revestimiento sobre una superficie metálica que puede obtenerse mediante la puesta en contacto de la superficie metálica con una composición acuosa que contiene los siguientes componentes:

- a) al menos un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero; en particular, los grupos ácidos se seleccionan de grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico;
- 20 b) al menos un tensioactivo de fórmula general (T1)



en la que

- 25  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular con 10 a 14; en particular de 10 a 13 átomos de carbono,  
 $x$  es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,  
 $y$  es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,  
 $R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $R^b$  se selecciona de metilo o etilo,

R<sup>c</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente R<sup>c</sup> es hidrógeno,

con la condición de que al menos uno del resto R<sup>b</sup> o R<sup>c</sup> no es hidrógeno;

5 c) opcionalmente al menos un co-tensioactivo (T2), en particular seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno;

d) al menos un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;

10 e) opcionalmente al menos otro componente (K);  
encontrándose el valor de pH de la composición en el intervalo de 0,5 a 5, en particular en el intervalo de 0,5 a 2.

Para los componentes mencionados (polímero (X), tensioactivo (T1), co-tensioactivo (T2), disolvente (L), otros componentes (K)) se aplican las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 En particular, la invención se refiere a un revestimiento descrito anteriormente, caracterizado porque el revestimiento presenta adicionalmente una o varias capas de laca.

La presente invención se explica en más detalle por medio de los siguientes ejemplos experimentales.

**Ejemplo 1:**

20 Se usaron respectivamente soluciones acuosas de un polímero que contiene grupos ácido (polímero X) compuesto de aproximadamente el 50 % de ácido acrílico (monómero M1), aproximadamente el 30 % de ácido vinilfosfónico (monómero M2), aproximadamente el 20 % en peso de acrilato de hidroxietilo (monómero M3), que se preparó tal como se describe en el documento WO 2008/612248. Se prepararon formulaciones de partida compuestas de aproximadamente el 20 % en peso del polímero que contiene grupos ácido (polímero (X)), ácido fosfórico al 85 % (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), óxido de cinc (ZnO), ácido metanosulfónico (MSA), metanitrobenzenosulfonato de sodio (MBS) mediante disolución de los componentes en agua eventualmente y mezclado de los componentes. Las cantidades exactas (indicación en % en peso) de los componentes de la formulación de partida están resumidas en la tabla 2.

A la formulación de partida se añadieron respectivamente distintas cantidades de distintos tensioactivos comparativos así como tensioactivos (T1) y/o co-tensioactivos (T2) de acuerdo con la invención. Las cantidades exactas (indicación en % en peso) están resumidas en la tabla 2.

30 Las siguientes formulaciones C1 a C4 se prepararon mediante adición de los tensioactivos mencionados a la formulación de partida:

- C1 = formulación de partida descrita anteriormente sin adición de otro tensioactivo [referencia]
- C2 = adición de tensioactivo no iónico T-01 [ejemplo comparativo]
- C3 = adición de tensioactivo aniónico T-02 [ejemplo comparativo]
- C4 = adición de tensioactivo aniónico T-03 [ejemplo comparativo]

35 Las siguientes formulaciones de acuerdo con la invención V1 a V6 contienen distintos alcoholes de ácido graso alcoxilados (tensioactivo (T1)) y parcialmente un co-tensioactivo (T2) y/o un agente desespumante AF-01 a base de un silano modificado tal como se indica en la tabla 2.

- V1 = adición de tensioactivo T-04
- 40 V2 = adición de tensioactivo T-04 y co-tensioactivo CT-01
- V3 = adición de tensioactivo T-05
- V4 = adición de tensioactivo T-05 y co-tensioactivo CT-01
- V5 = adición de tensioactivo T-05 y tensioactivo T-02 como co-tensioactivo
- V6 = adición de tensioactivo T-05, co-tensioactivo CT-01 y de un agente desespumante

45 La descripción química de los componentes usados (tensioactivos, co-tensioactivos, desespumantes) está recopilada en la tabla 1.

Tabla 1: descripción de los componentes usados

Tensioactivo T-01	2-etilhexiletoxilato con 8 unidades de OE
Tensioactivo T-02	alquil-fenoléter-sulfato de sodio
Tensioactivo T-03	fosfato de éster de alcohol graso

(continuación)

Tensioactivo T-04	alcohol C8-12 alcoxilado con en total de 7 a 11 mol de unidades de alcoxilo (óxido de etileno y óxido de propileno)
Tensioactivo T-05	isotridecan-1-ol alcoxilado con en total de 7 a 11 mol de unidades de alcoxilo (óxido de etileno y óxido de propileno)
Co-tensioactivo CT-01	etoxilato de oxo-alcohol C <sub>13</sub>
Agente desespumante AF-01	silano modificado

Tabla 2: composiciones de las formulaciones de revestimiento (indicaciones en % en peso)

	C1 referencia	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Polímero X	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
MSA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MBS	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
T-01		0,8								
T-02			0,8						0,5	
T-03				0,8						
T-04					0,3	0,3				
T-05							0,3	0,3	0,3	0,3
CT-01						0,5		0,5		0,5
AF-01										0,01

5 **Ejemplo 2:** mediciones de ángulo de contacto

Con las formulaciones de revestimiento descritas en la tabla 2 se realizaron mediciones de ángulo de contacto a 23 °C usando el aparato Contact Angle system Typ OCA 15 Plus (empresa Dataphysics) y un tamaño de gota de 4 µl. El ángulo de contacto se midió tras 5 s, 30 s y tras 120 s después de la aplicación de la gota. Como superficie se usó una chapa de prueba (Surtech 133, empresa Surtech) que se limpió, lavó y secó anteriormente tal como se ha descrito en el ejemplo 3. Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto están resumidos en la tabla 3.

10

Tabla 3: ángulo de contacto [°] (23 °C)

	C1 referencia	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
5 s	28	22	25	27	14	13	12	12	10	12
20 s	26	20	22	25	13	12	11	10	9	11
120 s	24	17	20	24	12	11	10	9	8	10

Se muestra que las composiciones con los tensioactivos de acuerdo con la invención (V1 a V6) presentan ya tras 5 s un ángulo de contacto claramente más bajo y con ello una mejor humectación que las composiciones comparativas C2 a C4 y la referencia C1.

15

Además se muestra que el ángulo de contacto ya no se modifica de manera decisiva tras 5 s, es decir que la humectación completa de la superficie usando los tensioactivos de acuerdo con la invención se realiza de manera

claramente más rápida. Por consiguiente, durante el secado de la película húmeda puede formarse una capa de pasivación uniforme.

**Ejemplo 3:**

5 Usando las composiciones descritas en el ejemplo 1 se fabricaron chapas de prueba revestidas de acero galvanizado en caliente (Gardobond OE HDG 3, 105 x 190 mm).

10 Como tratamiento previo se sumergieron las chapas de prueba en una soluciones de limpieza de alcalinidad media (Surtech 133, empresa Surtech) durante aproximadamente 30 segundos, inmediatamente se lavó con agua completamente desalinizada y a continuación se secó con nitrógeno. Las chapas limpias se sumergieron a temperatura ambiente durante respectivamente 1 s en las formulaciones realizadas en la tabla 1, se extrajeron con un sistema de rodillos y secaron durante 12 s a 160 °C en el armario de desecación. La temperatura pico del metal (PMT) en el transcurso del secado según esto no sobrepasa 50 °C.

15 Las chapas de prueba revestidas así obtenidas se sometieron a prueba con respecto a su estabilidad frente a la corrosión. Se realizó el ensayo en niebla salina, el ensayo de clima alternante y agua de condensación (KWT) y el ensayo de apilamiento tal como se describe en el ejemplo 4. Los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla 4.

Tabla 4: resultados de ensayo para la estabilidad frente a la corrosión

		C1 referencia	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Revestimiento	[g/cm <sup>2</sup> ]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ensayo en niebla salina, norma DIN ISO 9227	24 h	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	48 h	8	8	8	8	10	10	10	10	10	10
	72 h	3	3	3	3	9	9	10	9	9	9
	96 h	0	0	0	0	8	8	9	8	8	8
KWT, norma DIN ISO 6270-2	21 ciclos	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1	0-1	1
Ensayo de apilamiento	1 día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	7 días	3	3	3	3	1	1	1	1	1	1
	14 días	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2

20 Se mostró que revestimientos con las composiciones de acuerdo con la invención presentan una estabilidad frente a la corrosión claramente mejor en comparación con chapas de prueba que se revistieron con una soluciones comparativa.

25 Además se evaluaron ópticamente las chapas de prueba revestidas tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la aplicación uniforme, tras lo que se almacenaron durante 1 día en condiciones climáticas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2. Las chapas de prueba revestidas con la soluciones de referencia C1 así como con la soluciones comparativa C2 presentaban patrones de aplicación claros en forma de rayas o manchas. Por el contrario, la chapa de prueba revestida con la formulación de acuerdo con la invención V2 presentaba una superficie plana sin patrón de aplicación.

**Ejemplo 4**

Para la evaluación de la capa de pasivación se realizaron los procedimientos de ensayo descritos a continuación y resumidos en la tabla 4.

30 a) Ensayo en niebla salina (norma DIN EN ISO 9227)

La calidad de la protección frente a la corrosión de las chapas de prueba revestidas de acuerdo con el ejemplo 2 se evaluó en el ensayo en niebla salina neutro de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227, dando según patrones predeterminados índices de evaluación de 0 a 10. El índice de evaluación o el grado de evaluación es una medida para la producción de herrumbre blanca sobre la chapa.

35 Cuanto más alto sea el índice de evaluación, más baja es la proporción de la superficie corroída [%] y mejor es la protección frente a la corrosión. La adjudicación de los índices de evaluación se realizó de acuerdo con la tabla 5. Se

formó un valor medio de las 5 chapas:

Tabla 5: esquema de evaluación del ensayo en niebla salina

Superficie corroída [%]	Índice de evaluación
Ningún defecto	10
$0 < A < 0,1$	9
$0,1 < A < 0,25$	8
$0,25 < A < 0,5$	7
$0,5 < A < 1,0$	6
$1,0 < A < 2,5$	5
$2,5 < A < 5,0$	4
$5,0 < A < 10$	3
$10 < A < 25$	2
$25 < A < 50$	1
$50 < A$	0

b) Ensayo de clima alternante y agua de condensación KWT (norma DIN EN ISO 6270-2)

- 5 Además se sometieron a prueba las chapas en el ensayo de clima alternante y agua de condensación (KWT) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2. Éste está constituido por uno o varios ciclos de climatización con respectivamente dos secciones de prueba.

10 En la primera sección se cargan las probetas durante 8 horas con una temperatura de 40 °C y una humedad del aire relativa del 100 %, en la segunda sección a una temperatura de 18-28 °C con una humedad del aire inferior al 100 % (condiciones ambiente). La duración de un ciclo asciende a 24 horas. La evaluación óptica de las muestras se realizó según los siguientes criterios como valor medio de 3 chapas:

- 15
- 0 ningún enyesamiento
  - 1 ligero enyesamiento
  - 2 enyesamiento de intensidad media
  - 3 enyesamiento intenso
  - 4 enyesamiento muy intenso

c) Ensayo de apilamiento, “*stack-test*”

La estabilidad de las chapas de prueba revestidas tal como se ha descrito anteriormente se compararon una contra otra en un denominado ensayo de apilamiento, “*stack-test*”.

- 20 Para ello se dividieron tres chapas revestidas en el centro, se humedecieron con en cada caso 5 ml de agua destilada y se colocaron una sobre otra con los lados de prueba. La prueba se realizó en una cámara de clima alternante, donde los apilamientos (“*stacks*”) se cargaron con un peso de 5 kg y se expusieron a un número definido de ciclos (norma DIN EN ISO 6270-2, AHT).

La evaluación de la corrosión se realizó como valor medio de 3 chapas según el siguiente esquema de evaluación:

- 25
- 0 = ninguna modificación en comparación con chapa nueva, ópticamente en orden
  - 1 = encalado / enyesamiento incipiente (0-20 % de la superficie blanca)
  - 2 = claro encalado / enyesamiento y herrumbre blanca incipiente (20-50 % de la superficie blanca)
  - 3 = fuerte encalado / enyesamiento (50-80 % de la superficie blanca)
  - 4 = completamente corroída (80-100 % de la superficie blanca)

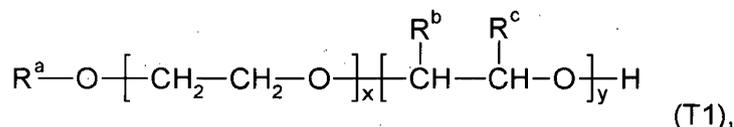
30 d) Determinación del peso del revestimiento

La determinación del peso del revestimiento se determinó gravimétricamente mediante medición diferencial de la tara antes y después del revestimiento respectivamente en el estado desmagnetizado y secado de las chapas de prueba. La tara se calcula entonces con respecto a la superficie de las chapas respectivas y se indica en [g/m<sup>2</sup>].

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación de una superficie metálica, en el que una superficie metálica se pone en contacto con una composición acuosa que contiene los siguientes componentes:

- 5 a) al menos un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero;  
b) al menos un tensioactivo de fórmula general (T1)



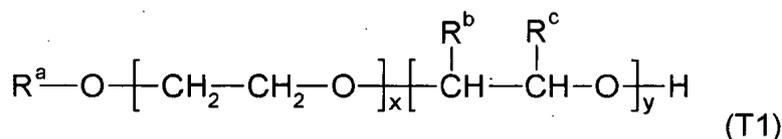
en la que

- 10  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18 átomos de carbono,  
x es un número entero de 2 a 12,  
y es un número entero de 1 a 10,  
 $R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono,  
 $R^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono,

- 15 con la condición de que al menos uno de los restos  $R^b$  o  $R^c$  no sea hidrógeno;  
c) opcionalmente al menos un co-tensioactivo (T2);  
d) al menos un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;  
e) opcionalmente al menos otro componente (K);  
encontrándose el valor de pH de la composición en el intervalo de 0,5 a 5.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa una composición que contiene:

- 20 a) del 10 % al 40 % en peso al menos de un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero;  
b) del 0,1 % al 1 % en peso al menos de un tensioactivo de fórmula general (T1)



en la que

- 25  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18 átomos de carbono,  
x es un número entero de 5 a 8,  
y es un número entero de 1 a 4,  
 $R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono,  
 $R^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono;

- 30 con la condición de que al menos uno de los restos  $R^b$  o  $R^c$  no sea hidrógeno;  
c) del 0 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2);  
d) del 20 % al 89 % en peso al menos de un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;  
e) del 0 % al 30 % en peso al menos de otro componente (K).

35 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene al menos un tensioactivo de fórmula general (T1), en la que

- 40  $R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 10 a 14 átomos de carbono,  
x es un número entero de 5 a 8,  
y es un número entero de 1 a 4,  
 $R^b$  se selecciona de metilo y etilo,  
 $R^c$  es hidrógeno.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene del 0,1 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2) seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a

14 unidades de óxido de etileno.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el caso del polímero (X) soluble en agua se trata de un copolímero que está constituido por los siguientes monómeros:

M1: del 30 % al 90 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico;

M2: del 10 % al 70 % en peso al menos de otro monómero distinto de (M1), monoetilénicamente insaturado que presenta uno o varios grupos ácidos;

opcionalmente M3: del 0 % al 40 % en peso al menos de un éster de ácido metacrílico y/o un éster de ácido acrílico que presentan grupos OH;

opcionalmente M4: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro monómero distinto de (M1), (M2) o (M3) etilénicamente insaturado.

5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el caso del polímero (X) soluble en agua se trata de un copolímero que está constituido por los siguientes monómeros:

M1: del 20 % al 60 % en peso de ácido acrílico;

M2: del 20 % al 60 % en peso de ácido vinilfosfónico;

M3: del 1 % al 40 % en peso de acrilato de hidroxietilo.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso de la superficie metálica se trata de una superficie que está compuesta esencialmente de uno o varios metales seleccionados del grupo que está constituido por cinc (Zn), aluminio (Al) y magnesio (Mg).

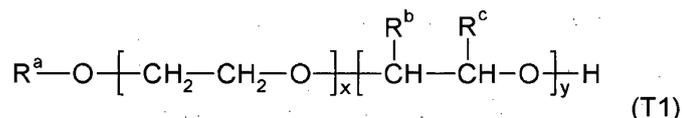
10 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la composición acuosa se aplica sobre la superficie metálica en forma de una película húmeda, aplicándose la composición acuosa en un peso de aplicación en el intervalo de 0,3 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup> (con respecto a la suma de los sólidos de la composición acuosa) sobre la superficie metálica.

15 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se trata de un procedimiento continuo para la pasivación de bandas de acero galvanizadas en una instalación de revestimiento de rollos a continuación de la galvanización.

10. Composición para la pasivación de una superficie metálica que contiene

a) del 10 % al 40 % en peso al menos de un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g del polímero;

b) del 0,1 % al 1 % en peso al menos de un tensioactivo de fórmula general (T1)



20

en la que

R<sup>a</sup> es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18 átomos de carbono,

x es un número entero de 2 a 12,

y es un número entero de 1 a 10,

25

R<sup>b</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sup>c</sup> es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono,

con la condición de que al menos uno del resto R<sup>b</sup> o R<sup>c</sup> no sea hidrógeno;

c) del 0 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2);

30

d) del 20 % al 89 % en peso al menos de un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;

e) del 0 % al 30 % en peso al menos de otro componente (K).

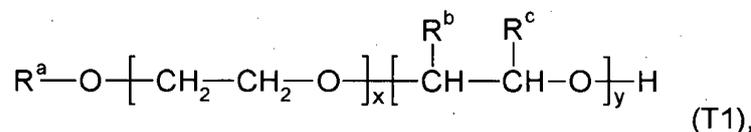
11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** en la composición está contenido del 0,1 % al 2 % en peso al menos de un co-tensioactivo (T2), seleccionado del grupo que está constituido por alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-sulfonatos, alquil(C<sub>8-20</sub>)-arilsulfonatos y alcoholes etoxilados que comprenden un resto alquilo C<sub>8-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprenden de 2 a 14, preferentemente de 4 a 10, unidades de óxido de etileno.

35

12. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11 para la pasivación de una superficie metálica, que está compuesta esencialmente de uno o varios metales seleccionados del grupo cinc (Zn), aluminio (Al) y magnesio (Mg).

13. Revestimiento sobre una superficie metálica que puede obtenerse mediante la puesta en contacto de la superficie metálica con una composición acuosa que contiene los siguientes componentes:

- a) al menos un polímero (X) soluble en agua, que comprende grupos ácidos, presentando el polímero (X) al menos 0,6 mol de grupos ácido/100 g de polímero;  
 b) al menos un tensioactivo de fórmula general (T1)



en la que

$R^a$  es un resto alquilo ramificado o lineal con 8 a 18, en particular con 10 a 14; en particular de 10 a 13 átomos de carbono,

x es un número entero de 2 a 12, preferentemente de 5 a 8,

y es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4,

$R^b$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $R^b$  se selecciona de metilo o etilo,

$R^c$  es hidrógeno o un resto alquilo ramificado o lineal con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente  $R^c$  es hidrógeno,

con la condición de que al menos uno del resto  $R^b$  o  $R^c$  no sea hidrógeno;

c) opcionalmente al menos un co-tensioactivo (T2);

d) al menos un disolvente (L), que contiene al menos el 80 % en peso de agua;

e) opcionalmente al menos otro componente (K);

encontrándose el valor de pH de la composición en el intervalo de 0,5 a 5.

14. Revestimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el revestimiento presenta adicionalmente una o varias capas de laca.