

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 653**

51 Int. Cl.:

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2010 E 10741949 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2475468**

54 Título: **Procedimiento de dos etapas para el tratamiento anticorrosivo de superficies metálicas**

30 Prioridad:

10.09.2009 DE 102009029334

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

28.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROSENKRANZ, CHRISTIAN;
ARNOLD, ANDREAS;
LEPA, KLAUS y
MARKOU, KONSTANTINOS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 564 653 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 de dos etapas para el tratamiento anticorrosivo de superficies metálicas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de al menos dos etapas para el tratamiento anticorrosivo de superficies metálicas en el que, en una primera etapa (i), se aplica sobre la superficie metálica un recubrimiento orgánico de una fase acuosa (A) y, en una etapa posterior (ii), el recubrimiento orgánico aplicado sobre la superficie metálica se pone en contacto con una composición acuosa ácida (B) que presenta al menos uno o varios compuestos solubles en agua que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos Zr, Ti, Si, Hf, V y/o

10 Ce así como uno o varios compuestos solubles en agua que liberan iones de cobre. Además, la presente invención comprende un componente metálico que está elaborado al menos parcialmente de acero, hierro, zinc y/o aluminio así como sus aleaciones y se trató en el procedimiento de acuerdo con la invención, así como el uso del mismo en la construcción de automóviles y en el sector de la construcción así como para la producción de electrodomésticos y carcasas electrónicas.

15 En la industria automovilística, la aplicación anticorrosiva de sistemas de barniz de dispersiones de aglutinante acuosas es estado de la técnica en la fabricación de carrocerías. La industria automovilística se sirve particularmente, en este caso, del barnizado por inmersión, en el que las carrocerías en bruto pretratadas anticorrosivamente se introducen en un proceso continuo en un tanque de inmersión que contiene un sistema de barnizado dispersado, realizándose el desprendimiento del barniz o bien por aplicación de un voltaje externo (barnizado electroforético por inmersión) o bien desprendiéndose por sí mismo por puro contacto con las superficies metálicas (barnizado por inmersión autoforético). A continuación, la carrocería en bruto experimenta un tratamiento térmico, de manera que se realiza una filmación y reticulación del sistema de barniz desprendido de la superficie metálica que garantiza una elevada protección anticorrosiva y permite la aplicación posterior de otros recubrimientos.

20 Los baños autoforéticos sirven, así, para el recubrimiento orgánico de superficies metálicas, la mayoría de las veces superficies de hierro, como recubrimiento de imprimación anticorrosivo de componentes metálicos o como capa intermedia adhesiva en la producción de compuestos de metal-elastómero, por ejemplo, para componentes antivibratorios en la industria automovilística. El recubrimiento autoforético es, así, un barnizado por inmersión que se realiza sin corriente externa, a diferencia del barnizado electroforético por inmersión, es decir, sin la aplicación de una fuente de voltaje externa. Las composiciones que se desprenden por sí mismas son, la mayoría de las veces, dispersiones acuosas de resinas orgánicas o polímeros que coagulan en contacto con la superficie metálica por la erosión de decapado de cationes de metal en una capa de líquido fina directamente en la superficie del componente y causan, de esta manera, la estructura de capas.

25 Entretanto, el empleo de baños autoforéticos para el desprendimiento de barniz de inmersión ha ganado importancia en la fabricación automovilística y especialmente en la fabricación de piezas de productos semiacabados metálicos, por ejemplo, en el recubrimiento inicial orgánico de llantas de neumáticos. Especialmente en el barnizado por inmersión mediante composiciones autoforéticamente activas o denominadas que se desprenden por sí mismas es necesario, no obstante, un tratamiento posterior para la subsanación de defectos en el recubrimiento orgánico antes de un tratamiento térmico que reticula el barniz.

30 Para la mejora de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre la superficie metálica en el procedimiento autoforético se propone, en el estado de la técnica, un enjuague de reacción acuoso posterior al recubrimiento inicial orgánico con el barniz de inmersión.

35 Un tal enjuague de reacción corresponde, según el documento DE 10 2007 059969, a un tratamiento posterior pasivante del recubrimiento no reticulado y provoca una conversión inorgánica de superficies metálicas libres en denominados microdefectos, por ejemplo, con ayuda de soluciones que contienen fosfato, que además puede contener cationes de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y también cationes de metales de transición así como sus complejos fluorados.

40 De manera correspondiente, el documento US 6410092 revela un enjuague de reacción sin cromo a base de sales de metales alcalinotérreos solubles en agua, preferentemente nitrato de calcio, mientras que en el documento WO 02/42008 se usan sales solubles en agua de metales de los grupos IIa y IIb, preferentemente sales de zinc, debiendo estar contenidos adicionalmente en el enjuague de reacción fosfatos solubles y denominados aceleradores, que actúan oxidativamente. El documento WO 96/10461 revela un enjuague de reacción a base de complejos fluorados.

45 Por este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consiste en desarrollar un procedimiento para el desprendimiento inicial de sistemas aglutinantes orgánicos que pueden endurecerse sobre superficies metálicas y de fase acuosa, que siga mejorando la resistencia a la corrosión de la superficie metálica protegida con el sistema aglutinante orgánico endurecido.

50 El objetivo se resuelve mediante un procedimiento de varias etapas para el tratamiento anticorrosivo de superficies metálicas, de acuerdo con la reivindicación 1.

La superficie metálica, que en una primera etapa (i) se provee de un recubrimiento orgánico, puede representar, a este respecto, una superficie metálica libre que, en una etapa de limpieza y/o decapado que precede al procedimiento de acuerdo con la invención, se libera de impurezas orgánicas. Una tal superficie metálica libre destaca por que, en su mayor parte, está libre de impurezas orgánicas, por ejemplo, aceites anticorrosivos, y en su superficie no existe ninguna capa de cubrición o solo existe una capa de cubrición oxidica ultrafina que consta principalmente de elementos metálicos del sustrato metálico y solo presenta un grosor de capa de pocos nanómetros.

Pero superficies metálicas de acuerdo con la invención son, igualmente, tales superficies que han experimentado un tratamiento de conversión antes de la etapa de procedimiento (i) de acuerdo con la invención, en cuyo transcurso se conformó una capa de cubrición inorgánica. Capas de conversión inorgánicas de este tipo pueden constar tanto de elementos metálicos del sustrato metálico como de metales extraños. Recubrimientos de conversión típicos se producen por contacto de superficies metálicas libres con soluciones acuosas ácidas que contienen los compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Si, Hf, V, Ce, Mo, Zn, Mn, Fe y, opcionalmente, adicionalmente aniones que forman sales difícilmente solubles como fosfatos y/o aniones complejantes como iones de fluoruro. En el tratamiento de conversión, sobre la superficie metálica se producen capas de cubrición inorgánicas amorfas o cristalinas, siendo, en este caso, superficies metálicas aún de acuerdo con la invención y pudiendo usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención cuando el peso de capa respecto a la superficie de las capas de cubrición inorgánicas asciende a no más de 3 g/m^2 .

Un recubrimiento orgánico que se lleva en la primera etapa de procedimiento (i) sobre la superficie metálica es de acuerdo con la invención si contiene un sistema aglutinante orgánico que puede endurecerse. La etapa de procedimiento (i) de acuerdo con la invención comprende solo la aplicación de este recubrimiento orgánico, pero no el endurecimiento del mismo mediante medidas técnicas adicionales para la reticulación del sistema aglutinante. Tales medidas técnicas adicionales son, por ejemplo, el tratamiento térmico (endurecimiento térmico) o la irradiación actínica (endurecimiento por radiación) de un recubrimiento orgánico aplicado en la etapa (i) que contiene el sistema aglutinante que puede endurecerse. No obstante, la etapa de procedimiento (i) comprende opcionalmente un tratamiento térmico de la superficie metálica tratada con la fase acuosa (A) para la evaporación de una parte del agua que queda en la película húmeda sobre la superficie metálica tratada, efectuándose el tratamiento térmico, no obstante, por debajo de la temperatura de endurecimiento del sistema aglutinante orgánico. El recubrimiento orgánico que se aplicó de la fase acuosa (A) también contiene, por eso, una parte de agua. Además, el recubrimiento orgánico puede contener agentes niveladores, agentes tensioactivos, inhibidores de la corrosión, sales, pigmentos y otras sustancias activas y auxiliares conocidas por el experto en la técnica de barnizado. No obstante, el porcentaje de sólidos del recubrimiento orgánico asciende al menos al 20 % en peso. Como recubrimiento orgánico se entiende aquella parte de una película húmeda aplicada en la etapa (i) de la fase acuosa (A) que contiene un sistema aglutinante orgánico que puede endurecerse, que tras una etapa de enjuague con agua corriente inmediatamente posterior a la etapa (i) queda sobre la superficie metálica como película que está adherida sólidamente que contiene el sistema aglutinante orgánico que puede endurecerse.

El desprendimiento del recubrimiento orgánico en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de una fase acuosa (A). Pero el tipo del desprendimiento no está ligado a medidas técnicas determinadas y puede realizarse por barnizado electroforético por inmersión de la superficie metálica o por procedimientos sin corriente externa como el desprendimiento autoforético y los procedimientos de aplicación mecánicos conocidos en el estado de la técnica (procedimiento de aplicación con rodillos, procedimiento de pulverización).

No obstante, el procedimiento de acuerdo con la invención muestra especialmente en el desprendimiento sin corriente externa del recubrimiento orgánico en la etapa de procedimiento (i) de una fase acuosa (A) la mejora más significativa para la resistencia a la corrosión de las superficies metálicas tratadas en el procedimiento de acuerdo con la invención. De manera correspondiente, son preferentes tales procedimientos de acuerdo con la invención en los que la aplicación del recubrimiento orgánico se realiza en la primera etapa (i) sin corriente externa, especialmente de manera autoforética, por la puesta en contacto de la superficie metálica con una fase acuosa (A) que contiene el aglutinante orgánico.

Si en la primera etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención el desprendimiento autoforético del recubrimiento orgánico se realiza sobre la superficie metálica, la fase acuosa (A) presenta preferentemente un valor de pH menor de 4 y contiene preferentemente

- a) al menos un sistema aglutinante orgánico dispersado que puede endurecerse térmicamente, con preferencia a temperaturas por debajo de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente por debajo de $200 \text{ }^\circ\text{C}$,
- b) iones de hierro(III) y
- c) iones de fluoruro en una proporción cuantitativa tal que la relación molar de iones de fluoruro a iones de hierro(III) de compuestos solubles en agua asciende a al menos 2: 1.

Para un tal desprendimiento autoforético, la fase acuosa (A) en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos el 1 % en peso del sistema aglutinante orgánico.

Sistemas aglutinantes orgánicos que pueden endurecerse térmicamente son tales sistemas aglutinantes que poseen las temperaturas de endurecimiento por encima de 20 °C y por debajo de las temperaturas indicadas de 300 °C, preferentemente por debajo de 200 °C.

5 A este respecto, la temperatura de endurecimiento es aquella temperatura más elevada que, en un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) de una mezcla de sólidos del sistema aglutinante orgánico utilizado en un intervalo de temperatura de 20 °C a 400 °C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, marca el máximo de un proceso exotérmico. El análisis calorimétrico de la cantidad de calor emitida del volumen de muestra de la mezcla de sólidos y registrada exotérmicamente mediante DSC se realiza de acuerdo con la norma
10 DIN 53 765 considerando la norma DIN EN ISO 11357-1. A este respecto, una mezcla de sólidos del sistema aglutinante orgánico utilizado es accesible por liofilización al vacío de una dispersión acuosa del sistema aglutinante. Como alternativa, la dispersión acuosa del sistema aglutinante puede secarse a temperatura ambiente en el crisol de muestra para la medición de DSC y comprobarse la pesada de mezcla de sólidos en el crisol de muestra por pesaje diferencial. Como dispersión acuosa sirve especialmente la fase acuosa (A).

15 Sistemas aglutinantes orgánicos que pueden endurecerse o reticularse térmicamente de acuerdo con el componente a) de la fase acuosa (A), que se aplican sobre la superficie metálica en la etapa (i) de un procedimiento preferente de acuerdo con la invención sin corriente externa por desprendimiento autoforético, constan de compuestos orgánicos oligoméricos o poliméricos con al menos dos grupos funcionales y son capaces, por lo tanto,
20 de reaccionar entre sí formando uniones covalentes en reacciones de condensación o de adición y, a este respecto, construir una red de compuestos oligoméricos o poliméricos enlazados covalentemente. Sistemas aglutinantes que pueden endurecerse o reticularse térmicamente pueden constar o bien de un compuesto oligomérico o polimérico autorreticulable con dos grupos funcionales distintos o iguales capacitados para la reacción entre sí o bien de al menos dos compuestos oligoméricos o poliméricos distintos que se reticularan entre sí por su funcionalización.

25 El sistema aglutinante orgánico dispersado en agua de acuerdo con el componente a), que se aplica sobre la superficie metálica en la etapa (i) de un procedimiento preferente de acuerdo con la invención sin corriente externa, contiene al menos un polímero orgánico autorreticulable térmicamente y/o una mezcla de al menos un polímero orgánico que puede reticularse o una resina y un endurecedor orgánico que puede reaccionar con las
30 funcionalidades que pueden reticularse del polímero orgánico o de la resina en una reacción de adición o de condensación. A este respecto, el endurecedor orgánico puede ser asimismo un polímero orgánico o una resina.

35 Para una filmación suficiente del sistema aglutinante que puede endurecerse sobre la superficie metálica es preferente, además, que en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención el sistema aglutinante orgánico dispersado en la fase acuosa (A) presente una temperatura de formación de película del aglutinante se encuentra por encima de los preferentes 80 °C, puede resultar en un recubrimiento orgánico no homogéneo de la superficie metálica durante el enjuague de reacción con una composición acuosa ácida (B) en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, que tampoco es curable en el proceso de endurecimiento que sigue normalmente al
40 procedimiento de acuerdo con la invención. Un tal recubrimiento no homogéneo de la superficie metálica con el sistema aglutinante orgánico repercute de manera desventajosa en la resistencia a la corrosión y la impresión óptica de la superficie metálica recubierta.

45 Puesto que la filmación del sistema aglutinante orgánico desprendido sobre la superficie metálica en la etapa (i) ya resulta ventajosa durante el enjuague de reacción en la etapa (ii), resultan preferentes tales procedimientos de acuerdo con la invención en los que, en la etapa posterior (ii), a una temperatura de al menos 30 °C, más preferentemente al menos 40 °C, pero preferentemente no más de 80 °C, la composición acuosa ácida (B) se pone en contacto con la superficie metálica que presenta el recubrimiento orgánico.

50 El sistema aglutinante orgánico dispersado utilizado en la etapa (i) del procedimiento preferente de acuerdo con la invención para el desprendimiento sin corriente externa consta preferentemente de al menos un copolímero y/o mezcla de polímeros de acrilatos con al menos un compuesto oligomérico o polimérico seleccionado de resinas epoxi, resinas fenólicas y/o resinas de poliuretano.

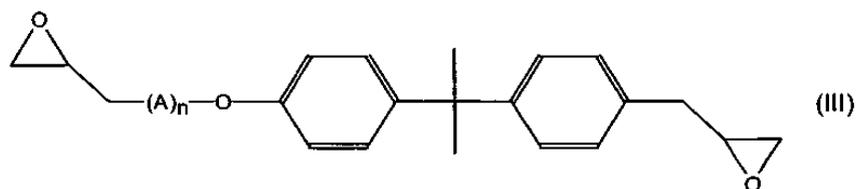
55 Resinas epoxi que pueden dispersarse en agua provocan, como recubrimiento reticulado sobre una superficie metálica, un efecto de barrera especialmente bueno contra medios corrosivos y son, por eso, constituyente preferente del sistema aglutinante dispersado en un procedimiento preferente de acuerdo con la invención, en el que, en la etapa (i), se aplica el recubrimiento orgánico sin corriente externa, es decir, por un proceso de autodesprendimiento. Opcionalmente, pueden utilizarse adicionalmente endurecedores que reticularan la resina epoxi,
60 preferentemente al menos parcialmente a base de resinas fenólicas para acelerar el proceso de endurecimiento y aumentar el grado de reticulación. Otros endurecedores que reticularan la resina epoxi son tales a base de resinas de isocianato, cuyos grupos de isocianato también pueden existir de manera bloqueada. Como resinas de isocianato preferentemente bloqueadas son preferentes isocianatos moderadamente reactivos, por ejemplo, isocianatos alifáticos e isocianatos impedidos estéricamente y/o bloqueados de manera estable a los ácidos.

65 Igualmente, pueden usarse como resina epoxi compuestos oligoméricos o poliméricos no reticulados completamente con grupos epoxi libres, por ejemplo, unidos terminalmente, cuyo peso molecular preferente no es menor de 500 u y

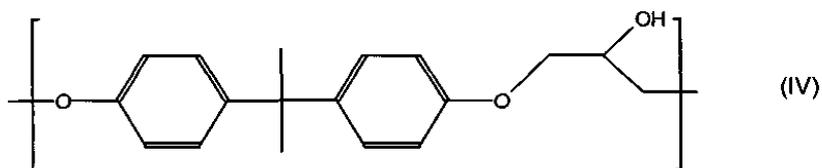
no es mayor de 5000 u. Ejemplos de resinas epoxi de este tipo son tales a base de bisfenol A y bisfenol F, así como epoxi-fenol-novolacas.

Por razones de rentabilidad y de disponibilidad comercial, en el contexto de la presente invención se utilizan preferentemente resinas epoxi a base de bisfenol A que corresponden a la siguiente fórmula estructural general (III):

5



A este respecto, el componente estructural A corresponde a la siguiente fórmula general (IV):



10

con n como número entero de 1 a 50.

Epoxis preferentes poseen un peso equivalente de epoxi (EEW, por sus siglas en inglés) de no menos de 100 g/eq, pero no más de 5000 g/eq. A este respecto, el EEW expresa el peso molecular medio por mol de funcionalidad epoxi en la resina epoxi en gramos por equivalente molar (g/eq). A este respecto, para resinas epoxi específicas existen intervalos más preferentes para el peso equivalente de epoxi:

15

| | |
|-------------------------------------|---|
| Resinas epoxi bromadas | 300 - 1000 g/eq, especialmente 350 - 600 |
| Resinas epoxi de polialquilenglicol | 100 - 700 g/eq, especialmente 250 - 400 |
| Resinas epoxi líquidas | 150 - 250 g/eq |
| Resinas epoxi sólidas/pastosas | 400 - 5000 g/eq, especialmente 600 - 1000 |

20

Como resinas fenólicas pueden existir, dispersados en la fase acuosa (A) en la etapa (i) del procedimiento preferente de acuerdo con la invención para el desprendimiento sin corriente externa del recubrimiento orgánico, productos de policondensación oligoméricos o poliméricos no reticulados completamente de formaldehídos con fenoles, que presentan grupos hidroxilo preferentemente al menos parcialmente eterificados y cuyo peso molecular medio preferentemente no es menor de 500 u y no es mayor de 10 000 u. A este respecto, los grupos hidroxilo existen preferentemente de manera metoxilada, etoxilada, propoxilada, butoxilada o eteniloxilada. Como tipos de resina fenólica pueden usarse tanto resoles como novolacas.

25

Otros constituyentes facultativos de la fase acuosa (A), que en contacto con superficies metálicas provocan un desprendimiento autoforético de un recubrimiento orgánico en el sentido de esta invención, son agentes niveladores, como éteres de glicol y ésteres de alcohol, para la mejor filmación del recubrimiento orgánico desprendido sobre la superficie metálica, sustancias de relleno inorgánicas micronizadas como sulfatos, óxidos y fosfatos con tamaño de partícula medio por debajo de 5 μm , preferentemente por debajo de 1 μm , para el aumento de la resistencia a los arañazos y la resistencia a la corrosión del recubrimiento orgánico en el estado endurecido, así como pigmentos para la coloración, por ejemplo, AQUAB-LACK[®] 255A de la empresa Solutions Inc.

35

En relación con la composición (B) del enjuague de reacción en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, se usan composiciones acuosas ácidas (B) que contienen

40

a) al menos en total 100 ppm, pero no más de 2000 ppm, de compuestos solubles en agua que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos Zr, Ti, Si, Hf, V y/o Ce, calculados como porcentaje del elemento respectivo, especialmente no más de 800 ppm de compuestos solubles en agua que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos Zr, Ti y/o Si, más preferentemente Zr y/o Ti, calculados como porcentaje del elemento respectivo y

45

b) al menos 1 ppm, pero no más de 100 ppm, especialmente no más de 50 ppm de compuestos solubles en agua que liberan iones de cobre, calculados como porcentaje de cobre.

Si el porcentaje de compuestos solubles en agua de acuerdo con el componente a) se encuentra considerablemente por debajo del valor, la subsanación de defectos en el recubrimiento orgánico desprendido de la fase acuosa no es

suficiente y no hay un efecto positivo adicional por la presencia de los compuestos que liberan iones de cobre de acuerdo con el componente b).

Al contrario, se comprobó que en descensos notables de la cantidad de compuestos que liberan iones de cobre de acuerdo con el componente b) se obtienen enjuagues de reacción en los cuales no puede comprobarse ninguna mejora de la resistencia a la corrosión de la superficie metálica provista del sistema aglutinante orgánico endurecido respecto a los enjuagues de reacción conocidos en el estado de la técnica formados exclusivamente por compuestos de acuerdo con el componente a). No obstante, la adición de pequeñas cantidades de compuestos que liberan iones de cobre a un enjuague de reacción (B) que contiene el componente a) provoca ya un aumento considerable de la resistencia a la corrosión de una superficie metálica que se trató correspondientemente a la etapa de procedimiento (i). Cantidades de compuestos que liberan iones de cobre por encima de 50 ppm respecto al cobre no siguen contribuyendo a un aumento de la resistencia a la corrosión y son, por eso, poco económicos, mientras que adiciones por encima de 100 ppm causan, a su vez, un ligero empeoramiento de la resistencia a la corrosión.

El enjuague de reacción que se va a efectuar en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención por la puesta en contacto de la superficie metálica que presenta el recubrimiento orgánico se realiza preferentemente a un valor de pH de la composición acuosa ácida (B) no menor de 2 y no mayor de 5. Valores de pH más bajos pueden modificar químicamente el recubrimiento orgánico según el sistema aglutinante orgánico utilizado e iniciar reacciones de descomposición. Adicionalmente, una corrosión ácida aumentada del sustrato metálico y la formación de hidrógeno naciente puede perjudicar de manera permanente la superficie límite del metal al recubrimiento orgánico. Composiciones con valores de pH por encima de 5 son asimismo menos preferentes, puesto que las composiciones (B) tienden a la formación de precipitados difícilmente solubles por reacciones de hidrólisis de los compuestos solubles en agua de acuerdo con los componentes a).

Para una complejación mejorada de los cationes metálicos que se eliminan del sustrato metálico que lleva el recubrimiento orgánico que puede endurecerse en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa (ii) por el proceso de decapado, pueden estar contenidos adicionalmente iones de fluoruro en la composición acuosa ácida (B). Preferentemente, el porcentaje de iones de fluoruro en la composición (B) no sobrepasa, sin embargo, ningún valor para el que el porcentaje de fluoruro libre medido es mayor de 400 ppm; no obstante, para un efecto de decapado reforzado sobre el sustrato y una complejación efectiva de los cationes metálicos debería existir al menos 1 ppm de fluoruro libre en la composición (B). Como fuente de iones de fluoruro sirven, por ejemplo, fluoruro de hidrógeno, fluoruros alcalinos, fluoruro de amonio y/o bifluoruro de amonio.

Compuestos solubles en agua preferentes del componente a) en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención son compuestos que se disocian en solución acuosa en aniones de fluorocomplejos de los elementos zircón, titanio y/o silicio, más preferentemente fluorocomplejos de los elementos zircón y/o titanio. Tales compuestos preferentes son, por ejemplo, H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 y $(NH_4)_2ZrF_6$ y los compuestos de titanio y de silicio análogos. Compuestos que contienen flúor de este tipo de acuerdo con el componente a) son simultáneamente una fuente de fluoruro libre. Compuestos libres de flúor de los elementos titanio y/o zircón también pueden utilizarse de acuerdo con la invención como compuestos solubles en agua de acuerdo con el componente A), por ejemplo, $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ o $TiO(SO_4)$.

Compuestos solubles en agua preferentes del componente b) en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención son todas las sales de cobre solubles en agua que no contienen ningún ion de cloruro. Más preferentes son sulfato de cobre, nitrato de cobre y acetato de cobre.

Las composiciones ácidas utilizadas en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente denominados despolizadores que, por su leve efecto de oxidación, impiden la aparición de hidrógeno naciente en la superficie metálica libre durante el enjuague de reacción. La adición de despolizadores de este tipo, que son conocidos en el campo técnico de la fosfatación de superficies metálicas, es, por eso, asimismo preferente de acuerdo con la invención. Representantes típicos de despolizadores son iones de clorato, iones de nitrito, hidroxilamina, peróxido de hidrógeno en forma libre o unida, iones de nitrato, iones de m-nitrobenzenosulfonato, iones m-nitrobenzoato, p-nitrofenol, N-óxido de N-metilmorfolina, nitroguanidina.

Por razones ecológicas y para la prevención de lodos inorgánicos que contienen metales pesados que deben eliminarse y procesarse de manera costosa, en la composición acuosa ácida (B) del enjuague de reacción en la etapa (ii) se renuncia, en su mayor parte, al empleo de fosfatos y cromatos solubles en agua. Preferentemente, una composición (B) en el enjuague de reacción, así, en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, contiene no más de 1 ppm de fosfatos y cromatos solubles, calculados como suma de PO_4 y CrO_4 , más preferentemente no contiene ningún fosfato y cromato soluble. La presente invención destaca, además, por que puede renunciarse a la presencia de fosfatos y cromatos solubles en la etapa (ii) del procedimiento y, a pesar de todo, resultar en una excelente resistencia a la corrosión de los sustratos metálicos tratados de acuerdo con la invención.

La puesta en contacto de la fase acuosa (A) en la etapa (i) y la composición acuosa ácida en la etapa (ii) con el sustrato metálico o el componente metálico se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención

preferentemente en el procedimiento de inmersión o de pulverización, siendo más preferente el procedimiento de inmersión debido a la humectación homogénea de la superficie.

5 Para la prevención de la entrada de constituyentes de la fase acuosa (A) de la etapa (i) en la composición acuosa
 10 ácida (B), son preferentes tales procedimientos de acuerdo con la invención en los que entre la primera etapa (i) y la
 etapa posterior (ii) se realiza una etapa de enjuague para la eliminación de componentes de la fase acuosa (A) de la
 superficie metálica tratada. Por estas medidas se aumenta además la efectividad del enjuague de reacción con la
 composición acuosa ácida (B), puesto que no se eliminan, o se eliminan solo de manera insuficiente, las partículas
 poliméricas que están adheridas sobre la superficie metálica, de manera que la composición acuosa ácida puede
 actuar directamente sobre el recubrimiento orgánico que está firmemente adherido.

15 Los tiempos de contacto con las respectivas composiciones acuosas no son críticos para el procedimiento de
 acuerdo con la invención, pero en la etapa (i) deberían estar seleccionados preferentemente de tal manera que el
 peso de capa del recubrimiento orgánico no endurecido, sino firmemente adherido, aplicado en la etapa (i) del
 procedimiento de acuerdo con la invención inmediatamente antes del enjuague de reacción con la composición
 acuosa ácida (B) en la etapa (ii) ascienda preferentemente a al menos 10 g/m^2 , más preferentemente a al menos
 20 20 g/m^2 , pero preferentemente a no más de 80 g/m^2 . Menores pesos de capa dan como resultado, de acuerdo con la
 invención, recubrimientos no homogéneos que confieren a la superficie metálica una menor resistencia a la
 corrosión, mientras que mayores pesos de capa no mejoran considerablemente la resistencia a la corrosión del
 sustrato metálico recubierto. El peso de capa del recubrimiento orgánico no endurecido, sino firmemente adherido,
 se determina tras el enjuague del sustrato metálico recubierto en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la
 invención en agua corriente desionizada, realizándose el enjuague hasta que en agua de enjuague que fluye del
 sustrato metálico no está aparentemente turbia.

25 Los tiempos de contacto para el enjuague de reacción que se va a efectuar en la etapa (ii) del procedimiento de
 acuerdo con la invención con la composición acuosa ácida (B) ascienden preferentemente al 50-100 % del tiempo de
 contacto con la fase acuosa (A) en la etapa (i).

30 El recubrimiento orgánico tratado posteriormente en la etapa (ii) y aplicado sobre la superficie metálica se endurece
 preferentemente a temperatura elevada con o sin etapa de enjuague intermedia para la eliminación de componentes
 de la composición acuosa ácida (B) de la superficie metálica tratada para reticular el recubrimiento polimérico lo más
 completa y permanentemente posible y, de esta manera, aumentar la resistencia a la corrosión. El proceso del
 endurecimiento del recubrimiento orgánico se realiza preferentemente a temperaturas por encima de la temperatura
 de endurecimiento del sistema aglutinante dispersado en la fase acuosa (A) y por debajo de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

35 La presente invención comprende también el componente metálico producido en el procedimiento de acuerdo con la
 invención, estando elaborado el componente al menos parcialmente de acero, hierro, zinc y/o aluminio así como sus
 aleaciones.

40 Un tal componente de acuerdo con la invención se aplica en la construcción de automóviles y en el sector de la
 construcción así como para la producción de electrodomésticos y carcasas electrónicas.

Ejemplos de realización:

45 El efecto que mejora la resistencia a la corrosión del sustrato metálico del enjuague de reacción efectuado en la
 etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención se explica a continuación de manera ejemplar para sistemas
 aglutinantes orgánicos específicos que se aplican sobre las superficies de acero en el procedimiento autoforético.

50 En primer lugar, las chapas de CRS se desengrasaron durante 7 minutos con un limpiador altamente alcalino (3 %
 en peso de ACL[®] 1773, 0,3 % en peso de ACL[®] 1773T, empresa Henkel) y a continuación se limpiaron con agua
 municipal y agua desmineralizada. Después, las chapas se sumergen durante 2 minutos en el respectivo baño que
 se desprende por sí mismo para la aplicación del recubrimiento orgánico (etapa i), a continuación se enjuagan
 durante un minuto en agua corriente desmineralizada y en la etapa (ii) se tratan posteriormente durante un minuto en
 un enjuague de reacción (ARR[®] E2, empresa Henkel KGaA) y se enjuagan de nuevo con agua desmineralizada.

55 Las chapas recubiertas de esta manera se filmaron y endurecieron en una etapa posterior en el horno de
 convección. El grosor de capa tras el endurecimiento ascendió, tanto en el procedimiento de acuerdo con la
 invención como en los experimentos comparativos, a aproximadamente $20 \mu\text{m}$ y se determinó por medio de
 PosiTector[®] (empresa DeFelsko Corp.).

60 A continuación, se realizó la cuantificación de la resistencia a la corrosión de las chapas de acero tratadas y
 recubiertas de tal manera mediante la infiltración en el ensayo de niebla salina neutra según la norma DIN 50021.
 Los resultados de esto están listados en la Tabla 1.

65 Los recubrimientos orgánicos aplicados sobre la superficie de acero en la etapa (i) en el procedimiento autoforético
 de dispersiones acuosas que se desprenden por sí mismas del respectivo sistema aglutinante se basan del todo en
 una mezcla polimérica de resina epoxi (EEW: 500-575 g/eq, Mn: 1200 g/mol de DER[®] 664 UE, empresa DOW
 Chemicals) y poliácridatos, estando contenida adicionalmente una cantidad tal de un endurecedor que la proporción

en peso de resina epoxi a endurecedor asciende respectivamente a 70: 30. El porcentaje de sólidos orgánico de las dispersiones acuosas se encuentra a aproximadamente el 4 % en peso y el porcentaje de la resina epoxi en el porcentaje de sólidos se encuentra a aproximadamente el 45 % en peso. Adicionalmente, para el desprendimiento autoforético del sistema aglutinante en la fase acuosa están contenidos el 0,14 % en peso de fluoruro de hierro(III), el 0,05 % en peso de fluoruro de hidrógeno y el 2,1 % en peso de peróxido de hidrógeno.

Como endurecedor, que es constituyente del sistema aglutinante orgánico en la fase acuosa (A), se utiliza o bien una resina fenólica (4,4'-isopropilidendifenol, GP-Phenolic Resin[®] BKS 7550, empresa Ashland-Südchemie-Kernfest) o bien una resina de isocianato (Vestagon[®] B1530, empresa Evonik) (véase Tabla 1).

De la Tabla 1 puede deducirse la infiltración corrosiva tras 504 horas de ensayo de niebla salina neutra para el respectivo recubrimiento orgánico endurecido y aplicado en el procedimiento anteriormente expuesto sobre chapa de acero. Se muestra que ya pequeñas cantidades de iones de cobre en la composición acuosa ácida (B) en el procedimiento de acuerdo con la invención provocan una mejora significativa de los valores de infiltración, como se distingue de la comparación de los Ejemplos V1-B1, V2-B6 y V3-B10. Especialmente en elevadas concentraciones de Zr en la composición acuosa ácida resulta ventajosa la adición de iones de cobre para la resistencia a la corrosión de las superficies de acero provistas del recubrimiento orgánico endurecido. Concentraciones en aumento de iones de cobre dan como resultado paulatinamente de nuevo un empeoramiento de la resistencia a la corrosión (Ejemplos B1 a VB5), pudiendo comprobarse para el sistema aglutinante con la resina de isocianato como endurecedor por encima de 100 ppm ya un empeoramiento en los valores de infiltración en comparación con un enjuague de reacción que contiene únicamente H₂ZrF₆ y ningún ion de cobre (Ejemplos V1 y VB5).

Tabla 1 Infiltración corrosiva sobre chapas de acero que se recubrieron autoforéticamente con un sistema aglutinante, se trataron posteriormente en un enjuague de reacción con una composición acuosa ácida y a continuación de endurecieron térmicamente.

| Ejemplos | Endurecedor en el sistema aglutinante de la fase acuosa (A) | Composición ácida (B), pH 4 | | Ensayo de niebla salina neutra * Infiltración / mm |
|----------|---|-----------------------------|----------------------|---|
| | | Zr ¹ /ppm | Cu ² /ppm | |
| V1 | Resina de isocianato | 400 | - | 5,0 |
| V2 | Resina fenólica | 400 | - | 4,5 |
| V3 | Resina fenólica | 1200 | - | 6,0 |
| B1 | Resina de isocianato | 400 | 5 | 3,5 |
| B2 | Resina de isocianato | 400 | 10 | 3,0 |
| B3 | Resina de isocianato | 400 | 20 | 3,5 |
| B4 | Resina de isocianato | 400 | 50 | 4,0 |
| V B5 | Resina de isocianato | 400 | 120 | 5,5 |
| B6 | Resina fenólica | 400 | 3 | 3,0 |
| B7 | Resina fenólica | 400 | 5 | 3,0 |
| B8 | Resina fenólica | 400 | 10 | 3,0 |
| B9 | Resina fenólica | 400 | 20 | 4,0 |
| B10 | Resina fenólica | 1200 | 3 | 4,0 |
| B11 | Resina fenólica | 1200 | 5 | 4,0 |
| B12 | Resina fenólica | 1200 | 10 | 4,0 |
| B13 | Resina fenólica | 1200 | 20 | 4,0 |

* según la norma DIN 50021

1 como H₂ZrF₆

2 como Cu(NO₃)₂

Resina de isocianato: este recubrimiento orgánico se endureció tras el tratamiento con la composición (B) a 185 °C durante 40 minutos

Resina fenólica: este recubrimiento orgánico se endureció tras el tratamiento con la composición (B) a 150 °C durante 25 minutos

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de superficies metálicas en el que, en una primera etapa (i), se aplica sobre la superficie metálica un recubrimiento orgánico de una fase acuosa (A), caracterizado por que, en una etapa posterior (ii), la superficie metálica que presenta el recubrimiento orgánico se pone en contacto con una composición acuosa ácida (B) que presenta
- 10 a) al menos en total 100 ppm, pero no más de 2000 ppm, de compuestos solubles en agua que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos Zr, Ti, Si, Hf, V y/o Ce, calculados como porcentaje del elemento respectivo y
- b) al menos 1 ppm, pero no más de 100 ppm, de compuestos solubles en agua que liberan iones de cobre, calculados como porcentaje de cobre.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la aplicación del recubrimiento orgánico en la primera etapa (i) se realiza sin corriente externa.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que, en la primera etapa (i), la fase acuosa (A) presenta un valor de pH menor de 4 y contiene
- 20 a) al menos un sistema aglutinante orgánico dispersado que puede endurecerse térmicamente, con preferencia a temperaturas por debajo de 300 °C, preferentemente por debajo de 200 °C,
- b) iones de hierro(III) y
- c) iones de fluoruro en una proporción cuantitativa tal que la relación molar de iones de fluoruro a iones de hierro(III) de compuestos solubles en agua asciende a al menos 2 : 1.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en la primera etapa (i), el sistema aglutinante orgánico dispersado en la fase acuosa (A) presenta una temperatura de formación de película de no más de 80 °C, preferentemente no más de 40 °C.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en la etapa posterior (ii), a una temperatura de al menos 30 °C, preferentemente al menos 40 °C, pero no más de 80 °C, la composición acuosa ácida (B) se pone en contacto con la superficie metálica que presenta el recubrimiento orgánico.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en la etapa posterior (ii), la composición acuosa ácida (B) presenta no más de 800 ppm de compuestos solubles en agua que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos Zr, Ti y/o Si, calculados como porcentaje del elemento respectivo.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en la etapa posterior (ii), el valor de pH de la composición acuosa ácida (B) no es menor de 2 y no es mayor de 5.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, entre la primera etapa (i) y la etapa posterior (ii), se realiza una etapa de enjuague para la eliminación de componentes de la fase acuosa (A) de la superficie metálica tratada.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, tras la etapa de procedimiento (ii), con o sin etapa de enjuague intermedia para la eliminación de componentes de la composición acuosa ácida (B) de la superficie metálica tratada, el recubrimiento orgánico de la superficie metálica se endurece a temperatura elevada.
10. Componente metálico, caracterizado por que se ha tratado según una o varias de las reivindicaciones anteriores.
- 55 11. Componente metálico de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el componente está elaborado al menos parcialmente de acero, hierro, zinc y/o aluminio.
12. Uso de un componente de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores para la construcción de automóviles y el sector de la construcción así como para la producción de electrodomésticos y carcasas electrónicas.