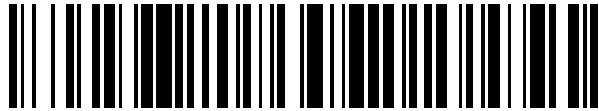


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 839**

51 Int. Cl.:

C23C 22/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009** **E 09760833 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016** **EP 2358922**

54 Título: **Capas de conversión para superficies que contienen cinc**

30 Prioridad:

27.11.2008 DE 102008044143

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

07.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DINGWERTH, BJÖRN y
NOACK, ANDREAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 565 839 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

Capas de conversión para superficies que contienen cinc

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a la protección frente a la corrosión de materiales metálicos, en particular de aquéllos que están dotados de una capa de conversión.

10 **Antecedentes de la invención**

Para la protección de superficies de materiales metálicos frente a influencias ambientales corrosivas están a disposición distintos procedimientos en el estado de la técnica. El revestimiento de la pieza de trabajo metálica que ha de protegerse con una cubierta de otro metal es a este respecto un procedimiento muy extendido y establecido en la técnica. El metal de revestimiento puede comportarse en el medio corrosivo a este respecto o bien de manera electroquímicamente más noble o de manera electroquímicamente más innoble que el metal base del material. Si el metal de revestimiento se comporta de manera más innoble, entonces actúa éste en el medio corrosivo en comparación con el metal base como ánodo sacrificial en el sentido de una protección frente a la corrosión catódica. Si bien esta función de protección unida con la formación de productos de corrosión del metal de cubierta es con ello deseada, sin embargo los productos de corrosión de la cubierta conducen frecuentemente incluso a efectos adversos decorativos indeseados y con frecuencia también a efectos adversos funcionales de la pieza de trabajo. Para reducir la corrosión del metal de cubierta o impedir la mayor tiempo posible se usan con frecuencia las denominadas capas de conversión especialmente en metales de cubierta innobles de protección catódica, tales como por ejemplo zinc así como sus aleaciones. Según esto se trata de productos de reacción insolubles en medios acuosos en un amplio intervalo de pH del metal de revestimiento innoble con la solución de reacción. Ejemplos de estas denominadas capas de conversión son los denominados fosfatados y cromados. En el caso de los fosfatados se sumerge la capa que ha de protegerse en una solución ácida que contiene iones fosfato. El medio ácido conduce al desprendimiento parcial de cinc del revestimiento. En principio, los cationes Zn^{2+} liberados forman con los iones fosfato de la solución de reacción una capa de fosfato de cinc difícilmente soluble sobre la superficie. Dado que las propias capas de fosfato de cinc forman sólo una protección frente a la corrosión comparativamente mala, sin embargo son una excelente capa pasivante para lacas y pinturas aplicadas sobre esto, su punto esencial de aplicación se encuentra en la función como imprimación para lacados y capas de pintura.

En el caso de cromados se sumerge la superficie que va a tratarse en una solución ácida que contiene iones cromo (VI). Si se trata por ejemplo de una superficie de cinc, entonces se desprende una parte del cinc. En las condiciones reductoras imperantes a este respecto se reduce cromo (VI) para dar cromo (III) que se deposita entre otras cosas como hidróxido de cromo (III) o como complejo de cromo (III) con puente μ -oxo o μ -hidroxo difícilmente soluble en la película de superficie más alcalina mediante la formación de hidrógeno. Paralelamente se forma cromato (VI) de cinc difícilmente soluble. En total se genera una cubierta de conversión herméticamente cerrada, muy protectora frente al ataque de corrosión mediante electrolitos sobre la superficie de cinc.

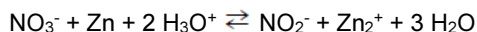
Los compuestos de cromo (VI) se caracterizan, además de por su toxicidad aguda, por su alto potencial carcinógeno, de modo que es necesaria una sustitución de los procedimientos que van acompañados de estos compuestos. Como sustitución de procedimientos de cromado con compuestos de cromo hexavalente se han establecido entretanto una multiplicidad de procedimientos que usan distintos complejos de compuestos de cromo trivalente. Una etapa decisiva en el transcurso de la deposición consiste en una reacción, mediante la cual aumenta el valor de pH en la superficie límite de la superficie de cinc o superficie que contiene cinc para la disolución en tanto que se realice la deposición de la capa de conversión.

El cromo (III) no es adecuado en el sentido descrito anteriormente como agente de oxidación para cinc. Una reducción en cromo (II) si bien es posible debido a los potenciales redox, sin embargo no conduce al aumento del valor de pH en la superficie límite. Por tanto es necesario para la construcción de una capa de conversión a partir de una solución ácida acuosa de iones cromo (III) añadir adicionalmente un agente de oxidación adecuado, que aumente en la superficie límite de una solución de cinc o de aleación de cinc la concentración de iones cinc como también el valor de pH en tanto que los componentes de la capa de conversión, solubles en el valor de pH en el interior de la solución, en la superficie metálica se transformen en una forma de hidrólisis difícilmente soluble.

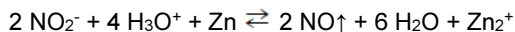
Para realizar soluciones de tratamiento libres de cromo (VI) se propusieron peróxidos tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos como agentes de oxidación (documentos US 4.384.902, US 4.349.392). El peróxido de hidrógeno en los valores de pH ácidos no es ningún agente de oxidación suficientemente fuerte para oxidar cromo (III) en cromo (VI).

El nitrato ha encontrado una amplia aplicación como agente de oxidación que oxida cinc, que contribuye al aumento del valor de pH y no oxida cromo (III) en las condiciones de las soluciones de tratamiento (documentos EP 0 907 762 B1, EP 1 318 214 A1, WO 2004/072325 A1).

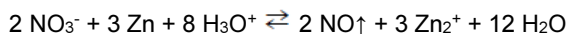
El nitrato se reduce en las condiciones de reacción habituales de las soluciones de tratamiento en primer lugar para dar nitrito



5 o el nitrito así formado como agente de oxidación más activo se reduce posteriormente de acuerdo con



10 para dar el monóxido de nitrógeno.



15 Además, el nitrito en el medio ácido de las soluciones de tratamiento, que se encuentra a un valor de pH habitualmente entre pH 1 y pH 3,5, no es estable sino que tiende a la desproporción en nitrato y monóxido de nitrógeno:



20 Tanto la reducción de nitrito como también la desproporción de nitrito en la solución ácida conduce con ello a la liberación de monóxido de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno son gases tóxicos y deben aspirarse forzosamente por encima de la superficie de solución.

25 El documento de patente EP 1 816 234 A1 describe una solución de reacción acuosa y un procedimiento para la pasivación de cinc y aleaciones de cinc. Las soluciones de reacción contienen ácido nicotínico, sus sales o sus derivados. A partir de las soluciones de reacción de este tipo se generan capas de pasivación de color sobre cinc y aleaciones de cinc. El ácido nicotínico no es adecuado como agente de oxidación en soluciones de tratamiento que contienen cromo (III) para la generación de capas de conversión sobre superficies que contienen cinc.

30 El documento de patente EP 1 970 470 A1 describe pasivaciones negras libres de cromo (VI) para superficies que contienen cinc, que pueden contener como agente formador de complejo derivados de ácido carboxílico de la piridina. Los derivados de ácido carboxílico de la piridina de este tipo no pueden actuar en tales soluciones como agente de oxidación.

35 Los documentos de patente EP 1 005 578 B1 y GB 715.607 describen procedimientos para la generación de capas de fosfatado. Como aceleradores se usan en este caso compuestos nitro orgánicos y N-óxidos orgánicos. Las capas de fosfatado descritas en estos documentos son porosas y por tanto no ofrecen protección frente a la corrosión.

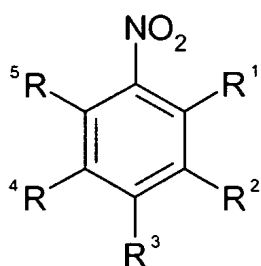
Descripción de la invención

40 Es objetivo de la presente invención poner a disposición un agente de oxidación que cumpla los criterios descritos anteriormente con respecto a la oxidación de cinc, al consumo de iones oxonio así como a la reactividad frente a cromo (III), sin embargo que no conduzca a la formación de gases tóxicos. Estos criterios se cumplen mediante los agentes de oxidación orgánicos de acuerdo con la invención, seleccionados de compuestos nitro alifáticos, 45 compuestos nitro aromáticos, N-óxidos y quinonas. La sustitución de nitratos por agentes de oxidación orgánicos solubles en agua no conduce a productos de reacción tóxicos gaseosos.

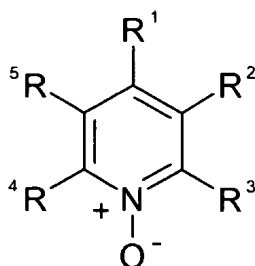
50 En baja concentración pueden encontrarse iones nitrato en la solución, sin que las propiedades negativas sean problemáticas. Sin embargo, la solución preferentemente no contiene nitrato.

Este objetivo se consigue mediante el uso de una solución de tratamiento acuosa para la generación de capas de conversión negras esencialmente libres de cromo (VI) sobre capas de cinc o aleaciones de cinc, que contiene entre otros los siguientes componentes:

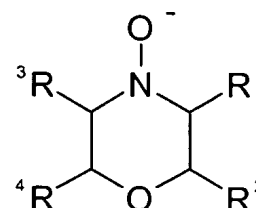
- 55
- al menos una fuente de iones Cr^{3+} y
 - al menos un compuesto orgánico seleccionado del grupo que contiene



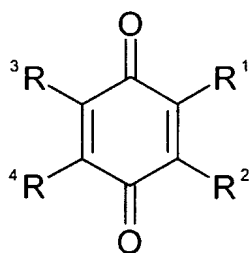
I.



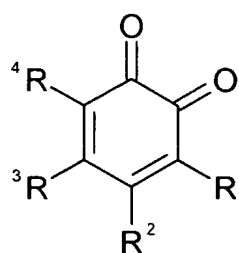
II.



III.



IV.



V.

en los que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

- 5 a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
- b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, prefiriéndose especialmente metilo, etilo, n-propilo e isopropilo
- 10 con la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b).

Los compuestos orgánicos preferentes se seleccionan del grupo que está constituido por compuestos de acuerdo con las fórmulas I., III., IV. y V., en las que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

- 15 a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
- b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, prefiriéndose especialmente metilo, etilo, n-propilo e isopropilo, con la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b).
- 20

Los compuestos orgánicos especialmente preferentes se seleccionan del grupo que está constituido por compuestos de acuerdo con la fórmula I., en la que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

- 25 a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
- b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, prefiriéndose especialmente metilo, etilo, n-propilo e isopropilo
- 30 con la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b).

Ejemplos de clases de compuestos adecuados son por ejemplo ácidos nitrobenzoicos, ácidos nitrosalicílicos, nitrofenoles, dinitrofenoles, trinitrofenoles, ácido nitropropiónico, N-óxidos de piridina, N-óxidos de morfolina así como benzoquinonas. Por tanto compuestos adecuados en el sentido de la invención son por ejemplo ácido m-nitrobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitrosalicílico, 2,4-dinitrofenol, ácido m-nitrobencenosulfónico, N-óxido de N-metilmorfolina, N-óxido de piridina así como p-benzoquinona.

35

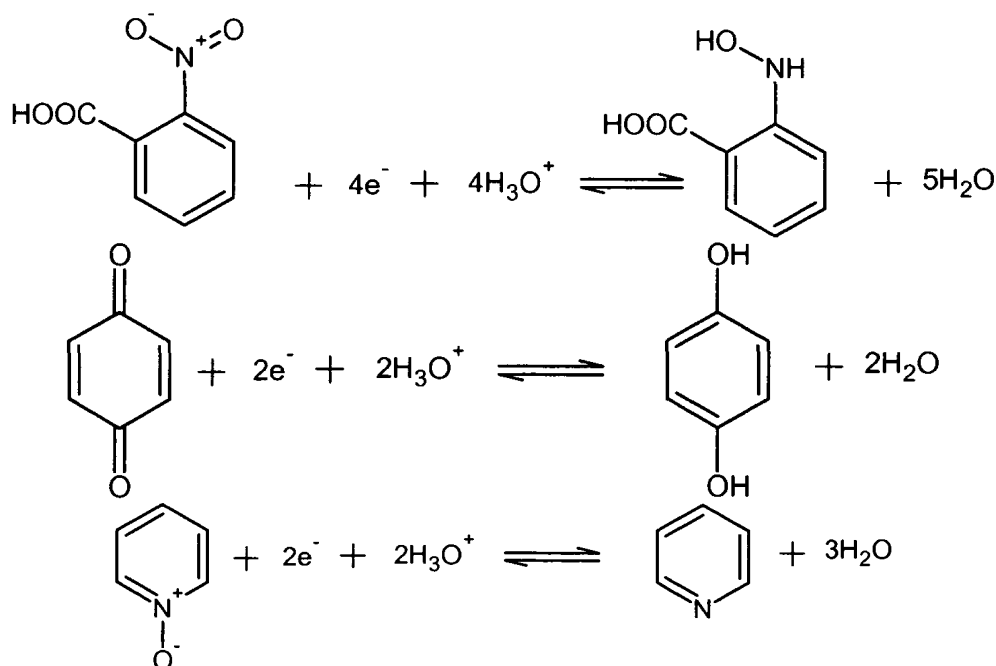
Resultó sorprendente además que con el uso de agentes de oxidación orgánicos, tales como quinonas, N-óxidos así como compuestos nitro aromáticos, tales como ácidos nitrobenzoicos, nitrofenoles, en particular ácidos nitrobencenosulfónicos, tales como por ejemplo ácido m-nitrobencenosulfónico, la protección frente a la corrosión de las capas de conversión generadas se encuentra significativamente por encima de la que puede obtenerse mediante correspondientes pasivaciones que contienen nitrato. Esto se aplica en particular para capas de conversión que son

40

negras o están pigmentadas de oscuro, mediante la incorporación de partículas metálicas de hierro, cobalto o níquel o partículas de compuestos metálicos negros o ennegrecedores, por los compuestos de los metales mencionados.

5 Con toda probabilidad, además de una cinética distinta de la oxidación de cinc y con ello del crecimiento de la capa de conversión esto puede atribuirse a propiedades inhibitoras de la corrosión de los productos de reducción conjuntamente depositados o adsorbidos en la capa de pasivación de los agentes de oxidación orgánicos, que por su parte son buenos agentes de reducción. Ejemplos de posibles reacciones de reducción están indicados en la ecuación 1.

10 Ecuación 1. Ejemplos de reacciones de reducción de agentes de oxidación orgánicos adecuados en el medio ácido.



15 Otra ventaja de los componentes de acuerdo con la invención consiste en que no presentan nitrato libre y con ello pueden usarse en soluciones para la generación de capas de conversión que contienen colorantes con grupos amino. La desventaja del uso de iones nitrato conocido en el estado de la técnica para la generación de la capa de conversión consiste en que el nitrato se reduce para dar nitrito. Este nitrito puede contraer reacciones de diazotización en la solución muy ácida para la formación de la capa de conversión con colorantes que contienen amino, que reaccionan para dar productos colorantes indefinidos, que ya no dan como resultado el color de superficie deseado de la capa de conversión. Tales reacciones no aceptan grupos NO unidos de manera orgánica de acuerdo con las fórmulas I. - III.

25 Las soluciones de tratamiento acuosas de acuerdo con la invención contienen entre 0,2 g/l y 20 g/l de cromo (III), preferentemente entre 0,5 g/l y 15 g/l de iones cromo (III) y de manera especialmente preferente entre 1 g/l y 5 g/l de iones cromo (III). A la solución no se añaden sales de Cr(VI). Como aniones pueden contener por ejemplo metanosulfonato, sulfato, hidrogenosulfato, boratos, así como los aniones de ésteres ácidos de ácido bórico, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, nitrato, nitrito, cloruro, yoduro, fluoruro, hexafluorosilicato, hexafluorotitanato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato o correspondientes aniones de ésteres de ácido fosfórico. El cromo (III) puede añadirse a las soluciones o bien en forma de una sal de cromo (III), tal como por ejemplo sulfato de cromo (III) básico, hidróxido de cromo (III), dihidrogenofosfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), sulfato de cromo (III) y potasio o sales de cromo (III) de ácidos orgánicos tales como por ejemplo metanosulfonato de cromo (III), citrato de cromo (III).

35 Además pueden usarse agentes formadores de complejo, tales como por ejemplo ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos hidroxipolicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos o ácidos hidroxifosfónicos. Ejemplos de posibles ácidos carboxílicos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido etilendinitrilotetraacético, ácido tetrahidrofurano-2-carboxílico, ácido maleico, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilendiaminpentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido láctico, ácido adípico, ácido 4-aminohipúrico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido L-aspártico, L-glutamina, ácido L-glutámico, alanina, beta-alanina, L-arginina, L-asparagina, L-alanina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-glicina, L-cisteína, L-cistina, glutatión, glicina, glicilglicina, L-histidina, L-hidroxi prolina, L-isoleucina, L-leucina, L-lisina, L-metionina, L-ornitina, L-fenilalanina, L-prolina, L-serina, L-tirosina, L-triptófano, L-treonina, L-valina, N-

[tris(hidroxiometil)-metil]-glicina, L-citulina, N-acetil-L-cisteína, ácido N-(2-acetamido)-iminodiacético, ácido 1,2-ciclohexileno-dinitrotetraacético, D(+)-biotina, L-norleucina, ácido 5-aminolevulínico, DL-metionina, ácido 3-aminobenzoico, ácido 6-aminohexanoico, ácido acetilendicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico, ácido (-)-quinico, ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, ácido piridin-2-carboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido pirazin-2-carboxílico, ácido piridin-4-carboxílico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido sebácico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido furano-2-carboxílico, ácido metilensuccínico, ácido DL-mandélico, ácido DL-alfa-aminofenilacético, ácido DL-trópico, ácido 2,2'-tiodiacético, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido 3-(2-furil)-acrílico, ácido piperidin-4-carboxílico, ácido 4-guanidinobenzoico, L-homoserina, ácido trans-propeno-1,2,3-tricarboxílico, ácido (R)-(-)-citramálico, ácido (3-hidroxifenil)-acético, ácido 4-hidroxiquinolin-2-carboxílico, ácido N-acetil-L-glutámico, N-acetil-DL-valina, ácido 4-aminohipúrico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, ácido glucurónico, ácido citracínico, ácido indol-3-carboxílico, ácido indol-5-carboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, DL-leucina, ácido 2,2-bis-(hidroxiometil)-propiónico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido 2-aminopiridin-3-carboxílico, ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico, ácido antranílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 4,8-dihidroxiquinolin-2-carboxílico, ácido 3,3-dimetilglutámico, ácido trans,trans-2,4-hexadienoico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido o-hidroxihipúrico, ácido (4-hidroxifenil)-acético, ácido imidazol-4-acrílico, ácido indol-2-carboxílico, ácido indol-3-propiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido 3-oxoglutámico, ácido piridin-2,4-dicarboxílico, ácido piridin-3,5-dicarboxílico, 2-metilalanina, ácido 2-sulfobenzoico, ácido piridin-2,5-dicarboxílico, ácido glucónico, ácido 4-aminobenzoico, ácido (-)-shikímico, ácido quinaldínico, ácido 5-hidroxiisoftálico, ácidos pirazol-3,5-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 1,2-diaminopropano-tetraacético, ácido 2-piridilacético, D-norvalina, ácido 2-metilglutámico, ácido 2,3-dibromosuccínico, ácido 3-metilglutámico, ácido (2-hidroxifenil)acético, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido diglicólico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2,3-dimetilaminopropiónico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2-hidroxiisobutírico, ácido fenilsuccínico, N-fenilglicina, ácido 1-aminociclohexanocarboxílico, sarcosina, ácido trópico, ácido azelaico, ácido piromúxico así como ácido múxico. Pueden usarse además de los ácidos también todas las anhídridos, sales, nitrilos entre otros compuestos que pueden actuar en el medio ácido como fuente de ácidos carboxílicos. Los ejemplos de compuestos quirales no están limitados a la configuración indicada; pueden usarse también diastereómeros, enantiómeros o racematos de los compuestos indicados.

Esta enumeración de posibles agentes formadores de complejo proporciona únicamente ejemplos de compuestos adecuados, sin embargo el grupo de las sustancias que pueden usarse de acuerdo con la invención no se limita a las sustancias mencionadas. La concentración de los agentes formadores de complejo en las soluciones de tratamiento puede encontrarse entre 0,05 g/l y el límite de solubilidad de los agentes formadores de complejo.

Las soluciones de tratamiento pueden contener además todavía una o varias sustancias tensioactivas tales como por ejemplo etoxilatos de oxo-alcoholes (por ejemplo Lugalvan ON110, BASF), etoxilatos de alcoholes grasos (por ejemplo Ethylan CPG 660, Julius Hoesch GmbH), o tensioactivos con restos fluorados (por ejemplo Novec FC-4432, 3M) y entre 0,01 g/l y 10 g/l de otro ion metálico o ion metaloide tal como por ejemplo Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si, P.

40 Ejemplos

Instrucciones de ensayo generales

Se prepara una solución de tratamiento acuosa que contiene 3,0 g/l de Cr^{3+} (de cloruro de cromo (III) hexahidratado), 2 g/l de Co^{2+} (de sulfato de cobalto heptahidratado) así como 8 g/l de PO_4^{3-} (de ácido orto-fosfórico) y 2,5 g/l de Fe^{2+} (de sulfato de hierro (III) heptahidratado) así como un compuesto de acuerdo con la invención o nitrato de acuerdo con el ejemplo comparativo de acuerdo con la tabla 1. La solución de tratamiento se ajusta con ácido nítrico / hidróxido de sodio hasta un valor de pH de 1,6. En un procedimiento de galvanización alcalina (Protolux 3000, Atotech Deutschland GmbH) se reviste una chapa de acero de aleación pobre con 10 μm de cinc. La chapa se activa en ácido nítrico al 0,3 % en peso durante 10 s, se lava tres veces con agua desmineralizada y se sumerge durante 60 s en la solución de tratamiento descrita anteriormente. La solución se agita a este respecto. Tras extraer la chapa se lava ésta con agua desmineralizada tres veces y se seca a 80 °C durante 10 min en el horno de ventilación forzada. La chapa negra muestra en el ensayo de niebla salina neutra según la norma DIN EN ISO 9227 tras 6 h los primeros inicios de la corrosión de cinc. Una chapa fabricada de manera análoga se trata con un sellado silicatado orgánicamente (por ejemplo Corrosil Plus 501, Atotech Deutschland GmbH) y se seca en el horno de ventilación forzada a 80 °C durante 10 min. La chapa se somete a prueba en el ensayo de niebla salina neutra según la norma DIN EN ISO 9227. La duración en h hasta que pueden distinguirse los primeros signos de corrosión de cinc está reproducida en la tabla 1.

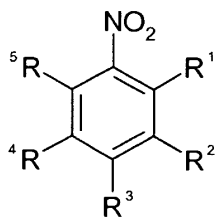
60

Tabla 1: ensayos con capas de conversión

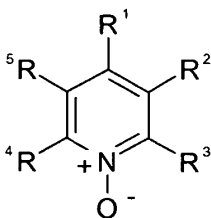
N.º de ensayo	Compuesto de acuerdo con la invención	Cantidad / g/l	Ensayo de corrosión
1	ácido nitrobenzenosulfónico (sal de sodio)	9,3	96 h
2	N-óxido de piridina	10,0	96 h
3	benzoquinona	6,0	96 h
4 (comparación)	nitrato de sodio	3,5	48 h

REIVINDICACIONES

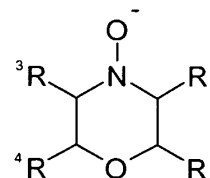
1. Uso de al menos un compuesto orgánico, seleccionado del grupo que contiene:



I.

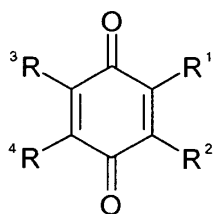


II.

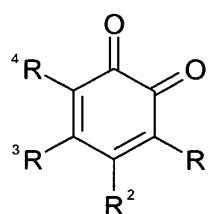


III.

5



IV.



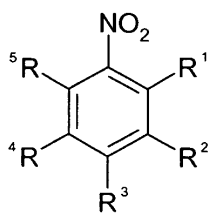
V.

en los que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

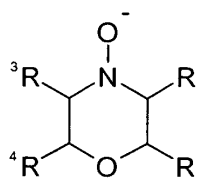
- 10 a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
 b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado,

- 15 y la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b)
 en una solución de tratamiento acuosa que contiene iones Cr³⁺ para la generación de capas de conversión esencialmente libres de cromo (VI) sobre capas de cinc o aleaciones de cinc para evitar la formación de óxidos de nitrógeno durante la deposición de las capas de conversión.

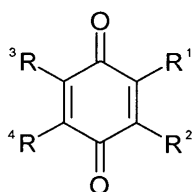
- 20 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto orgánico se selecciona del grupo que comprende



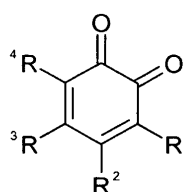
I.



III.



IV.



V.

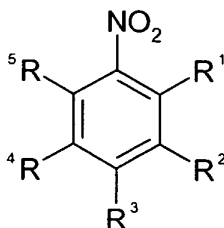
25

en los que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

- a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
- b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado,

5 y la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b).

3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto orgánico se selecciona del grupo que comprende



I.

10 en el que R¹ a R⁵ representan independientemente entre sí

- a) un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, lineal o ramificado o
- b) un grupo -NR₂, -NO₂, -COOR, -OR, -SO₃R con R = -H o grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado,

15 y la condición de que de 0 a 2 restos R¹ a R⁵ se seleccionan del grupo b).

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto orgánico se

20 selecciona del grupo que contiene ácido m-nitrobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitrosalicílico, 2,4-dinitrofenol, ácido m-nitrobenzenosulfónico, N-óxido de N-metilmorfolina, N-óxido de piridina y p-benzoquinona.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la concentración de los compuestos orgánicos I. - V. se encuentra entre 30 mg/l y 30 g/l de la sustancia.

25 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de tratamiento contiene entre 0,2 g/l y 20 g/l de iones cromo (III).

30 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de tratamiento contiene al menos un anión seleccionado del grupo que contiene metanosulfonato, sulfato, hidrogenosulfato, borato, ésteres ácidos del ácido bórico, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, cloruro, yoduro, fluoruro, nitrato, hexafluorosilicato, hexafluorotitanato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato y aniones de ésteres del ácido fosfórico.

35 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de tratamiento contiene además al menos un metal o metaloide seleccionados del grupo que contiene Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si, P en una concentración entre 0,01 y 10 g/l.

40 9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de tratamiento contiene entre 0,05 g/l y 20 g/l de al menos un agente formador de complejo seleccionado del grupo que contiene ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácido hidroxipolicarboxílico, ácidos aminocarboxílicos o ácidos hidroxifosfónicos.

45 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de tratamiento presenta un valor de pH entre pH 0,1 y pH 7.