

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 993**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/54** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2008 E 08749904 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2145031**

54 Título: **Pretratamiento de metalización de superficies de zinc**

30 Prioridad:

**04.05.2007 DE 102007021364**

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

**04.07.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HACKBARTH, KARSTEN;  
WOLPERS, MICHAEL;  
LORENZ, WOLFGANG;  
KUHM, PETER;  
MEAGHER, KEVIN;  
ROSENKRANZ, CHRISTIAN;  
ROTH, MARCEL;  
WARK, REINER;  
SANCHIS OTERO, GUADALUPE y  
WILKE, EVA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 575 993 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

Pretratamiento de metalización de superficies de zinc

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de metalización de superficies de acero galvanizadas y/o galvanizadas con aleación o elementos constructivos unidos, que presentan al menos parcialmente superficies de zinc, en un tratamiento de superficie que comprende varias etapas de proceso. En el procedimiento de acuerdo con la invención se genera un revestimiento de capa metálica de en particular no más de 100 mg/m<sup>2</sup> de hierro sobre las superficies de zinc tratadas. Las superficies de zinc metalizadas de este tipo son excelentemente  
10 adecuadas como material de partida para las etapas de pasivación y de recubrimiento posteriores (Figura 1, Procedimiento II-V) y provocan una eficiencia claramente superior del recubrimiento protector contra la corrosión en particular después del pretratamiento de acuerdo con la invención de superficies de metal galvanizadas. La aplicación del procedimiento sobre acero en fleje galvanizado impide a este respecto la infiltración de pintura corrosiva en especial en los bordes recortados. En un aspecto adicional, la invención comprende por lo tanto un elemento constructivo no recubierto o recubierto posteriormente, al que se concede un pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención, así como el uso de un elemento constructivo de este tipo en la construcción de carrocerías en la fabricación de automóviles, en la construcción de embarcaciones, en el sector de la construcción así como para la producción de productos de línea blanca.

20 Actualmente, se fabrica una variedad de materiales de acero de superficie terminada en la industria siderúrgica y hoy en día casi el 80 % de los productos de chapa fina en Alemania se suministran en una realización de superficie terminada. Para la producción de productos, estos productos de chapa fina se procesan adicionalmente, de modo que los más diversos materiales metálicos o las más diversas combinaciones de materiales de base metálicos y materiales de superficie, pueden estar presentes en un elemento constructivo y, deben estar presentes  
25 determinados requerimientos del producto. En el procesamiento adicional, especialmente de aceros en fleje de superficie terminada, el material se corta a la medida, se moldea y se une mediante soldadura o mediante procedimientos de unión adhesiva. Estos procesos de procesamiento son típicos para una gran magnitud de producción de cuerpos de vehículo en la industria automovilística. En esta, el acero en fleje principalmente galvanizado de la industria de revestimiento en espiral se procesa adicionalmente y se une por ejemplo al acero en fleje y/o aluminio en fleje no galvanizado. Las carrocerías de automóvil consisten en una multitud de partes de chapa que se unen entre sí mediante soldadura por puntos.

De esta variedad de combinaciones de materiales de lámina metálica en un elemento constructivo y el uso primario de superficie terminada, los requerimientos especiales se derivan para la protección a la corrosión, que debe ser capaz de reducir las consecuencias de la corrosión de aleación bimetálica así como también la corrosión en los bordes recortados. Aunque los revestimientos de zinc metálico aplicados al acero en fleje de manera electrolítica o en un procedimiento de inmersión en fundido confieren un efecto protector catódico, que previene la disolución activa del material de núcleo más noble en los bordes recortados y el daño mecánicamente inducido al revestimiento de zinc, es igualmente importante reducir la velocidad de corrosión en sí para garantizar las propiedades de  
40 materiales del material de núcleo. Consecuentemente son altos los requerimientos en cuanto al revestimiento anticorrosión, que se compone de al menos una capa de conversión inorgánica y una capa de barrera orgánica.

En los bordes recortados y en cualquier daño al revestimiento de zinc causado por el procesamiento u otras influencias, el acoplamiento galvánico entre el material de núcleo y el revestimiento metálico produce una disolución local no impedida, activa, del material de revestimiento, que a su vez constituye una etapa de activación para la deslaminación corrosiva de la capa de barrera orgánica. El fenómeno de desunión o descascarado de la pintura o "vesiculación", se observa especialmente en los bordes recortados, en los que tiene lugar la corrosión no impedida del material de revestimiento menos noble. Esto mismo es válido también, en principio, para los sitios de un elemento constructivo en los que diferentes materiales metálicos se unen directamente mediante técnicas de unión.  
50 La activación local de un "defecto" de este tipo (borde recortado, daño en el revestimiento de metal, soldaduras por puntos) y de esta manera el descascarado corrosivo de la pintura que procede de estos "defectos", es tanto más pronunciado cuanto mayor es la diferencia de potencial eléctrico entre los metales en contacto directo. Igualmente se ofrecen buenos resultados con respecto a la adhesión de la pintura en los bordes recortados mediante el acero en fleje con revestimientos de zinc, que están aleados con metales más nobles, por ejemplo, los revestimientos de zinc en aleación con hierro (acero Galvannealed).

Dado que los productores de aceros en fleje han confiado cada vez más en integrar otros revestimientos anticorrosión, en particular revestimientos de pintura, en la instalación de bandas, además del acabado de la superficie con revestimientos metálicos, existe una demanda incrementada de tratamientos anticorrosión capaces de prevenir eficazmente los problemas asociados con la corrosión de los bordes recortados y la corrosión de contacto en la adhesión de la pintura allí y también en la industria de procesamiento, en particular en la fabricación de automóviles.

En el estado de la técnica se describen distintos pretratamientos que se ocupan del problema de la protección de los bordes. Como estrategia esencial que se persigue a este respecto mejorar la adhesión de la pintura de la capa de barrera orgánica sobre el acero en fleje de superficie terminada.

Como estado de la técnica más próximo se considera la publicación para información de solicitud de patente DE19733972, que describe un procedimiento para el pretratamiento pasivante alcalino de superficies de acero galvanizadas y galvanizadas con aleación en instalaciones de bandas. En este caso, la banda de acero de superficie terminada se pone en contacto con un agente de tratamiento alcalino que contiene iones de magnesio, iones de hierro (III) así como un agente de formación de complejos. La superficie de zinc es pasivada, formando la capa anticorrosión, a un valor de pH predefinido de más de 9,5. De acuerdo con la enseñanza del documento DE19733972, una superficie pasivada de esta manera ofrece una adhesión de la pintura comparable a aquella de los procedimientos que utilizan níquel y cobalto. Opcionalmente este pretratamiento para mejorar la protección a la corrosión puede ir seguido de otras etapas de tratamiento, tales como una post-pasivación libre de cromo, antes de aplicar el sistema de pintura. No obstante se ha encontrado que este sistema de pretratamiento es incapaz de suprimir satisfactoriamente el descascarado de la pintura causado por la corrosión en los bordes recortados.

Es decir, se plantea como objetivo de la presente invención, proporcionar un procedimiento para el pretratamiento de superficies de acero galvanizadas y galvanizadas con aleación, que mejore la adherencia de la pintura que parte de defectos en el revestimiento de zinc del acero en fleje, en particular en los bordes recortados, en comparación con el estado de la técnica.

Este objetivo se consiguió mediante un procedimiento para el pretratamiento de metalización de superficies de acero galvanizadas o galvanizadas con aleación, en el que la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación se pone en contacto con un agente acuoso (1), cuyo valor de pH no es inferior a 2 y no superior a 6, caracterizado por que en el agente (1) están contenidos

- (a) cationes y/o compuestos de un metal (A), que se seleccionan de cationes y/o compuestos de hierro en una concentración de al menos 0,001 M,
- (b) aceleradores seleccionados de oxoácidos de fósforo así como sus sales, encontrándose al menos un átomo de fósforo en un estado de oxidación medio,

en el que como cationes y/o compuestos del metal (A) se emplean iones hierro (II) y/o compuestos de hierro (II) y la relación molar de aceleradores con respecto a la concentración de los cationes y/o compuestos del metal (A) no queda por debajo del valor 1:5 y el potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  de los cationes y/o compuestos del metal (A) medido en un electrodo de metal del metal (A) a la temperatura de procedimiento predeterminedada y concentración de cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente acuoso (1) es más anódico que el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$  de la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación en contacto con un agente acuoso (2), que solo se diferencia del agente (1) en que no contiene ningún catión y/o compuesto del metal (A). El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para todas las superficies de metal, por ejemplo acero en fleje, y/o elementos constructivos metálicos unidos, que se componen al menos en parte también de superficies de zinc, por ejemplo carrocerías de automóviles. Se prefiere la combinación de materiales de superficies que contienen hierro y superficies de zinc.

Se denomina un pretratamiento en el sentido de esta invención una etapa de proceso que precede a la pasivación por medio de capas de barrera inorgánicas (por ejemplo fosfatación, cromación) o una etapa de proceso que precede al recubrimiento de pintura para el acondicionamiento de la superficie metálica purificada. Un acondicionamiento de este tipo de la superficie provoca, para el sistema de capas total, que resulta al final de una cadena de procesos para el tratamiento de superficie protector contra la corrosión, una mejora de la protección contra la corrosión y de la adherencia de la pintura. En la Figura 1 se resumen cadenas de procesos típicas en el sentido de la presente invención, que se aprovechan en especial medida del pretratamiento de acuerdo con la invención. La designación de especificación del pretratamiento como "de metalización" se entiende un proceso de pretratamiento, que provoca inmediatamente una deposición metálica de cationes de metal (A) sobre la superficie de zinc, encontrándose, después de haber tenido lugar el pretratamiento de metalización al menos el 50 % atómico del elemento (A) de manera correspondiente al método de análisis definido en la parte de ejemplos de esta solicitud sobre la superficie de zinc en el estado metálico. El potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  se mide de acuerdo con la invención directamente en el agente (1) en el electrodo de metal del metal (A) frente a un electrodo de referencia estándar comercial, por ejemplo electrodo de plata-cloruro de plata. Por ejemplo en una cadena de medición electroquímica del siguiente tipo:

**$E_{\text{Redox}}$  en voltios: Ag / AgCl / KCl 1 M // metal (A) / M(1)**

con Ag / AgCl / 1 M KCl = 0,2368 V frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) con M(1) el agente de acuerdo con la invención (1) que contiene cationes y/o compuestos del metal (A).

Esto mismo es válido para el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$ , que se determina en un electrodo de zinc en el agente (2), que se diferencia del agente (1) únicamente en la ausencia de los cationes y/o compuestos del metal (A), frente a un electrodo de referencia estándar comercial:

**$E_{\text{Zn}}$  en voltios: Ag / AgCl / KCl 1 M // Zn / M(2)**

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza ahora por que tiene lugar un pretratamiento de metalización de la superficie de zinc cuando el potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  es más anódico que el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$ . Este es el caso cuando  $E_{\text{Redox}} - E_{\text{Zn}} > 0$ .

- 5 Como fuerza electromotriz (FEM), es decir, como fuerza propulsora termodinámica para el pretratamiento de metalización sin corriente, se considera la diferencia de potencial del potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  y el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$  según las definiciones anteriores. La fuerza electromotriz (FEM) corresponde a este respecto a una cadena de medición electroquímica del siguiente tipo:



con M(1) designando el agente (1) que contiene cationes y/o compuestos del metal (A), y

- 15 con M(2) designando el agente (2), que se diferencia de M(1) solo en que no contienen ningún catión y/o compuesto del metal (A).

Para el procedimiento de acuerdo con la invención es a este respecto ventajoso cuando el potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  de los cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente acuoso (1) es al menos +50 mV, preferentemente al menos +100 mV y de manera especialmente preferente al menos +300 mV, pero como máximo +800 mV más anódico que el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$  de la superficie de zinc en contacto con el agente acuoso (2). Si la FEM es menor que +50 mV no pudiendo conseguirse una metalización suficiente de la superficie galvanizada en tiempos de contacto técnicamente relevantes, de modo que en un tratamiento de conversión pasivante posterior, se elimina el revestimiento de metal del metal (A) por completo de la superficie galvanizada y se suprime con ello el efecto del pretratamiento. A la inversa, una FEM demasiado alta, de más de +800 mV puede llevar en cortos tiempos a una ocupación completa y masiva de la superficie galvanizada con el metal (A), de modo que en un tratamiento de conversión posterior no aparece o al menos se impide la formación deseada de una capa protectora contra la corrosión y adherente inorgánica. Se muestra que la metalización especialmente es efectiva cuando la concentración de cationes y/o compuestos del metal (A) asciende al menos a 0,01 M, pero no supera 0,2 M, preferentemente 0,1 M. Otros cationes y/o compuestos de un metal, que se depositan de acuerdo con el pretratamiento en el estado metálico sobre la superficie galvanizada, pueden estar contenidos y se seleccionan de cationes y/o compuestos de molibdeno, wolframio, cobalto, níquel, plomo y/o estaño. Como iones hierro (II) y/o compuestos de hierro (II) puede emplearse por ejemplo sulfato de hierro (II). Frente al sulfato se prefieren en particular las sales de lactato de hierro (II) y/o de gluconato de hierro (II) orgánicas debido a la menor corrosividad de los aniones como fuente de cationes hierro (II) preferentemente.

35 Si en el agente (1) están presentes adicionalmente metales de manera correspondiente a la elección mencionada anteriormente, entonces el potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  del metal (A) ha de determinarse individualmente y en ausencia de los otros metales respectivos en el agente acuoso. Sin embargo, se prefieren especialmente aquellos agentes (1), en los que están contenidos únicamente cationes y o compuestos del metal (A) y, por lo tanto, ningún catión y/o compuesto de la elección de metales mencionada anteriormente.

De acuerdo con la invención están contenidos aquellos cationes y/o compuestos del metal (A), que en el agente (1) tanto satisfacen la condición para la fuerza electromotriz (FEM) tal como se describió anteriormente como presentan un potencial estándar  $E_{\text{Me}}^0$  del metal (A), que es más catódico que el potencial normal  $E_{\text{H}_2}^0$  del electrodo de hidrógeno estándar (SHE), refiriéndose el potencial estándar  $E_{\text{Me}}^0$  del metal (A) a la reacción redox reversible  $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+} + n e^-$  en una solución acuosa del catión metálico  $\text{Me}^{n+}$  con la actividad 1 a 25 °C.

Si no se satisficiera esta segunda condición, entonces, en un tratamiento de conversión posterior al procedimiento de acuerdo con la invención, debido a tasas de decapado reducidas de la superficie de sustrato se formarían capas de pasivación, que son menos homogéneas y presentan muchos más defectos. En el caso extremo no tiene lugar en la siguiente etapa de procedimiento la conversión de pasivación de la superficie de sustrato pretratada en el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto mismo es válido para un recubrimiento orgánico inmediatamente posterior al pretratamiento de acuerdo con la invención, que se basa en un proceso de autodeposición, que se inicia mediante el ataque decapante del sustrato (recubrimiento de pintura de inmersión autoforético, abreviado: AC para "Autodepositable Coating").

55 En el procedimiento de pretratamiento de acuerdo con la invención, para aumentar la tasa de deposición de los cationes y/o compuestos del metal (A), es decir, la metalización de la superficie galvanizada o galvanizada con aleación, se añaden aceleradores con efecto reductor al agente acuoso (1). Como posibles aceleradores se tienen en cuenta oxoácidos de fósforo así como sus sales, debiendo encontrarse al menos un átomo de fósforo en un estado de oxidación medio. Los aceleradores de este tipo son por ejemplo ácido hipofosforoso, ácido hipodifosfónico, ácido de difósforo (III, V), ácido fosfónico, ácido difosfónico y de manera especialmente preferente ácido fosfínico así como sus sales. Además pueden utilizarse aceleradores que son conocidos para el experto en el estado de la técnica en la fosfatación. Estos tienen además de sus propiedades de reducción también propiedades de despolarización, es decir actúan como captadores de hidrógeno, y favorecen así adicionalmente la metalización de la superficie de acero galvanizada. Entre ellos figuran hidrazina, hidroxilamina, nitroguanidina, N-metilmorfolina-N-óxido, glucoheptonato, ácido ascórbico y azúcares reductores. La relación molar de aceleradores con respecto a

la concentración de los cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente acuoso (1) es preferentemente no superior a 2:1, de manera especialmente preferente no superior a 1:1.

5 Opcionalmente, el agente acuoso (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente pequeñas cantidades de cationes cobre (II), que así mismo pueden depositarse mecánicamente de forma simultánea con los cationes y/o compuestos del metal (A) sobre la superficie galvanizada. No obstante, en este caso ha de tenerse en cuenta que no se produce una cementación de cobre masiva, que cubra casi por completo la superficie, dado que, de lo contrario, se impide por completo un tratamiento de conversión posterior y/o se empeora claramente la adherencia de la pintura. Por lo tanto, el agente acuoso (1) no debería contener  
10 adicionalmente más de 50 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, pero al menos 0,1 ppm de cationes cobre (II).

Además, el agente acuoso (1) para el pretratamiento de metalización puede contener adicionalmente tensioactivos, que permiten liberar la superficie metálica de impurezas, sin inhibir en sí la superficie mediante la formación de capas de adsorbato compactas para la metalización. Para ello pueden emplearse preferentemente tensioactivos no  
15 iónicos con valores de HLB medios de al menos 8 y como máximo 14.

Dado que los cationes y/o compuestos de hierro (II) se usan para el procedimiento de pretratamiento de acuerdo con la invención, el valor de pH del agente acuoso no es inferior a 2 y no superior a 6, preferentemente no superior a 4, para, por un lado, impedir un sobrecalentamiento de la superficie de acero galvanizada a valores de pH bajos, dado que esto inhibe la metalización de la superficie y, por otro lado, garantizar la estabilidad de los iones hierro (II) en la solución de tratamiento. La solución de tratamiento que contiene hierro (II) puede contener para la estabilización así mismo formadores de complejos de quelatización con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno. Una solución de tratamiento de este tipo es adecuada adicionalmente para aumentar la FEM para la metalización, dado que los iones hierro (II) se complejan en menor medida mediante ligandos de este tipo que los iones zinc (II). El aumento de la  
20 FEM a través de la adición de los agentes complejantes es significativo para el ajuste de una duración de tratamiento más corta y una ocupación de hierro óptima de la superficie galvanizada.

Como agentes complejantes de quelatización se tienen en cuenta a este respecto en especial aquellos que se seleccionan de trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, monoisopropanolamina, aminoetanolamina, 1-amino-2,3,4,5,6-pentahidroxihexano, ácido N-(hidroxietil)-etilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido 1,2-diaminopropanotetraacético, ácido 1,3-diaminopropanotetraacético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido múxico, ácido gálico, ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico así como sus sales y estereoisómeros como también sorbitol, glucosa y glucamina así como sus estereoisómeros.  
30

Una formulación especialmente efectiva del agente acuoso (1) con los agentes complejantes mencionados anteriormente, se da con una relación molar de agente complejante de quelatización con respecto a la concentración de los cationes y/o compuestos del hierro divalente, no es superior a 5:1, preferentemente no superior a 2:1, pero de al menos 1:5. Relaciones molares inferiores a 1:5 varían solo de forma insignificante la FEM para la metalización. Esto mismo es válido para relaciones molares superiores a 5:1, en las que existe un alto porcentaje de agentes complejantes libres, de modo que la FEM para la metalización permanece prácticamente invariable y da como resultado un modo de procedimiento no rentable.  
40

Además, se usan agentes complejantes poliméricos solubles en agua y/o dispersables en agua con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno a base de productos de adición de Mannich de polivinilfenoles con formaldehído y aminoalcoholes alifáticos. Los polímeros de este tipo se describen de forma detallada en el documento de patente US 5.298.289 y se incluyen conjuntamente por la presente como compuestos poliméricos complejantes de acuerdo con la invención. En particular son adecuados agentes complejantes poliméricos solubles en agua y/o dispersables en agua, que están compuestos por unidades monoméricas de  $x$ -(N-R<sup>1</sup>-NR<sup>2</sup>-aminometil)-4-hidroxiestireno, siendo el sitio de sustitución  $x$  en el anillo aromático  $x = 2,3,5$  o  $6$ , R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo con no más de 4 átomos de carbono y R<sup>2</sup> un sustituyente de fórmula molecular general H(CHOH)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>- con un número  $m$  de grupos hidroximetileno de no más de 5 y no menos de 3. De manera especialmente preferente puede usarse poli(5-vinil-2-hidroxi-N-bencil-N-glucamina) debido a su marcado efecto complejante.  
50

De manera análoga a la complejación de los iones hierro (II) con agentes complejantes de bajo peso molecular, para los compuestos poliméricos una relación molar de agente complejante de quelatización, está definida como concentración especialmente efectiva de las unidades monoméricas del compuesto polimérico soluble en agua y/o dispersable en agua con respecto a la concentración de los cationes y/o compuestos del metal (A), no superior a 5:1, preferentemente no superior a 2:1, pero de al menos 1:5.  
55

Para el procedimiento de pretratamiento de acuerdo con la invención, que representa una parte de la cadena de procesos del tratamiento de superficie de superficies de acero galvanizadas y/o galvanizadas con aleación, pueden ponerse en práctica los métodos de aplicación habituales en la producción de acero en fleje y el acabado de acero en fleje. A estos pertenecen en particular procedimientos de inmersión y de inyección. El tiempo de contacto o la duración del pretratamiento con el agente acuoso (1) ascenderá sin embargo al menos a 1 segundo, pero a no más de 30 segundos, preferentemente a no más de 10 segundos. En el plazo de este tiempo de contacto, en la realización de acuerdo con la invención del procedimiento, revestimientos metálicos del metal (A) con un  
65

revestimiento de capa de preferentemente al menos  $1 \text{ mg/m}^2$ , pero de preferentemente no más de  $100 \text{ mg/m}^2$ , y de manera especialmente preferente de no más de  $50 \text{ mg/m}^2$ . El revestimiento de capa metálico, en el sentido de la presente invención está definido como porcentaje en masa en superficie del elemento (A) sobre la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación inmediatamente después del pretratamiento de acuerdo con la invención.

Tanto los tiempos de contacto preferidos y los revestimientos de capa como los métodos de aplicación preferidos son válidos así mismo para el pretratamiento de acuerdo con la invención de elementos constructivos unidos a partir de varios materiales metálicos, siempre que estos presenten al menos parcialmente superficies de zinc.

Al presente objeto de invención pertenecen también aquellas combinaciones de superficies de acero galvanizadas con aleación y agentes acuosos (1), en las que un constituyente de aleación de la superficie de acero galvanizada representa el mismo elemento (A) que el metal (A) en forma de sus cationes y/o compuestos en el agente acuoso (1). De este modo, por ejemplo también una chapa fina Galvannealed® galvanizada al fuego puede pretratarse de acuerdo con la invención con un agente (1) que contiene iones hierro con la consecuencia de que en una aplicación posterior de capas protectoras contra la corrosión resultan propiedades de corrosión y de infiltración fácilmente mejorables.

El procedimiento de pretratamiento de acuerdo con la invención está ajustado a las siguientes etapas de proceso del tratamiento de superficie de superficies de acero galvanizadas y/o galvanizadas con aleación con respecto a una protección contra la corrosión optimizada y una excelente adherencia de la pintura en particular a los bordes recortados, defectos de superficie y contactos bimetálicos. En consecuencia, por la presente invención se abarcan distintos procedimientos de tratamiento posterior, es decir, recubrimientos de conversión y de pintura que, en relación con el pretratamiento descrito anteriormente, proporcionan los resultados deseados en cuanto a la protección contra la corrosión. La figura 1 ilustra distintas cadenas de procesos preferidas en el sentido de la presente invención para el recubrimiento de protección contra la corrosión de superficies metálicas en la fabricación de automóviles, que comienza ya en el generador de acero ("Coil Industry") y continúa en el taller de pintura ("Paint Shop") en el fabricante de automóviles y se terminan. La invención se refiere por lo tanto, en un aspecto adicional, a la generación de un recubrimiento de conversión de pasivación sobre la superficie de acero galvanizada y/o galvanizada con aleación pretratada de metalización con o sin etapa de lavado y/o de secado intermedia (Figura 1, Procedimiento IIa). Para ello puede utilizarse una solución de conversión que contiene cromo o preferentemente libre de cromo. Soluciones de conversión preferidas, con las que pueden tratarse las superficies de metal pretratadas de acuerdo con la presente invención antes de la aplicación de un recubrimiento orgánico permanentemente protector contra la corrosión, pueden desprenderse del documento DE-A-199 23 084 y la bibliografía citada en el presente documento. De acuerdo con esta enseñanza, un agente de conversión acuoso libre de cromo puede contener, además de aniones hexafluor de Ti, Si y/o Zr como principios activos adicionales: ácido de fósforo, uno o varios compuestos de Co, Ni, V, Fe, Mn, Mo o W, un polímero o copolímero orgánico filmógeno soluble en agua o dispersable en agua y ácidos organofosfóricos, que tienen propiedades complejantes. En la página 4 de este documento, en las líneas 17 a 39 se expone una lista detallada de polímeros filmógenos orgánicos, que pueden estar contenidos en las soluciones de conversión mencionadas. A continuación de esto, este documento divulga una lista muy extensa de ácidos organofosfónicos complejantes como otros componentes adicionales de las soluciones de conversión. Ejemplos concretos de estos componentes pueden deducirse del DE-A-199 23 084 mencionado. Además pueden estar contenidos agentes complejantes poliméricos solubles en agua y/o dispersables en agua con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno a base de productos de adición de Mannich de polivinilfenoles con formaldehído y aminoalcoholes alifáticos. Los polímeros de este tipo se divulgan en el documento de patente US 5.298.289.

Los parámetros de procedimiento para un tratamiento de conversión en el sentido de esta invención tal como por ejemplo la temperatura de tratamiento, la duración de tratamiento y el tiempo de contacto pueden seleccionarse a este respecto de tal manera que se genera una capa de conversión, que contiene por  $\text{m}^2$  de superficie al menos 0,05, preferentemente al menos 0,2, pero no más de 3,5, preferentemente no más de 2,0 y de manera especialmente preferente no más de 1,0 mmol del metal M, que representa el componente esencial de la solución de conversión. Ejemplos de metales M son Cr (III), B, Si, Ti, Zr, Hf. La densidad de ocupación de la superficie de zinc con el metal M puede determinarse por ejemplo con un método de fluorescencia de rayos X.

En un aspecto especial de un procedimiento de acuerdo con la invención (IIa), que comprende un tratamiento de conversión siguiente al pretratamiento de metalización, el agente de conversión libre de cromo contiene adicionalmente iones cobre. La relación molar de átomos de metal M seleccionados de zirconio y/o titanio con respecto a átomos de cobre en un medio de conversión de este tipo se selecciona a este respecto preferentemente de tal manera que esta genere una capa de conversión, en la que están contenidos adicionalmente al menos 0,1, preferentemente al menos 0,3, pero no más de 2 mmoles de cobre.

Es decir, la presente invención se refiere también a un procedimiento (IIa), que comprende las siguientes etapas de proceso inclusive el pretratamiento de metalización y un tratamiento de conversión de la superficie de acero galvanizada y/o galvanizada con aleación:

i) opcionalmente limpieza / desengrase de la superficie de material

ii) pretratamiento de metalización con un agente acuoso (1) de acuerdo con la presente invención

5 iii) opcionalmente etapa de lavado y/o de secado

iv) tratamiento de conversión libre de cromo (VI), en el que se genera una capa de conversión, que por  $m^2$  de superficie contiene de 0,05 a 3,5 mmoles del metal M, que representa el componente esencial de la solución de conversión, seleccionándose los metales M de Cr(III), B, Si, Ti, Zr, Hf.

10 Como alternativa, con respecto a un procedimiento (IIa), en el que al pretratamiento de metalización le sigue un tratamiento de conversión con la formación de un recubrimiento inorgánico amorfo delgado, también puede emplearse un procedimiento (Figura 1, IIb), en el que a la metalización de acuerdo con la invención le sigue una fosfatación de zinc con la formación de una capa de fosfato cristalina con un peso de capa preferido de no menos de 3  $g/m^2$ . Preferentemente de acuerdo con la presente invención, sin embargo, debido al gasto de proceso claramente más bajo y la clara mejora de la protección contra la corrosión de capas de conversión sobre superficies galvanizadas, que se trataron previamente con metalización, es un procedimiento (IIa).

15 Además al pretratamiento de metalización y el tratamiento de conversión posterior le siguen habitualmente otras etapas de procedimiento para la aplicación de capas adicionales, en particular pinturas orgánicas o sistemas de pintura (Figura 1, Procedimiento III-V).

20 La presente invención se refiere por lo tanto, en un aspecto adicional, a un procedimiento (III), que amplía la cadena de procesos (i-iv) del procedimiento (II), aplicándose un agente de recubrimiento orgánico (1), que contiene componentes de resina orgánicas disueltos o dispersados en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes, caracterizado por que el agente de recubrimiento (1) contiene al menos los siguientes componentes de resina orgánicas:

- 25
- a) resina epoxídica presente como poliéter que contiene grupos hidroxilo a base de un producto de policondensación de bisfenol-epiclorhidrina,
  - 30 b) poliisocianato alifático bloqueado,
  - c) poliisocianato alifático no bloqueado,
  - d) al menos un componente de reacción seleccionado de poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo.

35 En el caso del componente a) se trata de un producto de policondensación reaccionado de epiclorhidrina y un bisfenol. Este ya no presenta esencialmente ningún grupo epóxido como grupos reactivos. El polímero se encuentra entonces en forma de un poliéter que contiene grupos hidroxilo, que, a través de estos grupos hidroxilo, puede experimentar reacciones de reticulación con por ejemplo poliisocianatos.

40 El componente de bisfenol de este polímero puede seleccionarse por ejemplo de bisfenol A y bisfenol F. El peso molecular medio (según los datos del fabricante, que puede determinarse por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel) se encuentra preferentemente en el intervalo de 20.000 a 60.000, en particular en el intervalo de 30.000 a 50.000. El índice de OH se encuentra preferentemente en el intervalo de 170 a 210 y en particular en el intervalo de 180 a 200. En particular se prefieren polímeros cuyo contenido en hidroxilo con respecto a la resina de éster se encuentra en el intervalo del 5 al 7 % en peso.

45 Los poliisocianatos alifáticos b) y c) se basan preferentemente en HDI, en particular en trímeros de HDI. Como agente de bloqueo en el poliisocianato alifático bloqueado b) pueden emplearse los agentes de bloqueo de poliisocianato habituales. Por ejemplo se mencionan: butanonoxima, dimetilpirazol, éster malónico, diisopropilamina/éster malónico, diisopropilamina/triazol así como  $\epsilon$ -caprolactama. Preferentemente se usa una combinación de éster malónico y diisopropilamina como agente de bloqueo. El contenido en grupos NCO bloqueados del componente b) se encuentra preferentemente en el intervalo del 8 al 10 % en peso, en particular en el intervalo del 8,5 al 9,5 % en peso. El peso equivalente se encuentra preferentemente en el intervalo de 350 a 600, en particular en el intervalo de 450 a 500 g/mol.

50 El poliisocianato alifático no bloqueado c) tiene preferentemente un peso equivalente en el intervalo de 200 a 250 g/mol y un contenido en NCO en el intervalo del 15 al 23 % en peso. Por ejemplo, puede seleccionarse un poliisocianato alifático, que presenta un peso equivalente en el intervalo de 200 a 230 g/mol, en particular en el intervalo de 210 a 220 g/mol y un contenido en NCO en el intervalo del 18 al 22 % en peso, preferentemente en el intervalo del 19 al 21 % en peso. Un poliisocianato alifático adecuado adicional tiene por ejemplo un peso equivalente en el intervalo de 220 a 250 g/mol, en particular en el intervalo de 230 a 240 g/mol y un contenido en NCO en el intervalo del 15 al 20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 16,5 al 19 % en peso. A este respecto, cada uno de estos poliisocianatos alifáticos mencionados puede representar el componente c). Como componente c) puede existir sin embargo también una mezcla de estos dos poliisocianatos. Si se utiliza una mezcla de los dos poliisocianatos mencionados, entonces la relación de cantidades del poliisocianato mencionado en primer

lugar con respecto al poliisocianato mencionado en último lugar para el componente c) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 3.

El componente d) se selecciona de poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo. Por ejemplo, puede utilizarse un poli(met)acrilato que contiene grupos hidroxilo con un índice de acidez en el intervalo de 3 a 12, en particular en el intervalo de 4 a 9 mg de KOH/g. El contenido en grupos hidroxilo se encuentra preferentemente en el intervalo del 1 al 5 y en particular en el intervalo del 2 al 4 % en peso. El peso equivalente se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 a 700, en particular en el intervalo de 550 a 600 g/mol.

Si como componente d) se utiliza un poliéster que contiene grupos hidroxilo, entonces puede seleccionarse para ello un poliéster ramificado con un peso equivalente en el intervalo de 200 a 300, en particular en el intervalo de 240 a 280 g/mol. Además es adecuado por ejemplo un poliéster débilmente ramificado con un peso equivalente en el intervalo de 300 a 500, en particular en el intervalo de 350 a 450 g/mol. Cada uno de estos diferentes tipos de poliéster puede formar por sí mismos o como mezcla el componente d). Naturalmente, como componente d) puede existir también una mezcla de poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo.

Es decir, el agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III) contiene tanto un poliisocianato alifático bloqueado b) como un poliisocianato alifático no bloqueado c). Como componentes de reacción potenciales para estos dos tipos de poliisocianato, se proporcionan los componentes que contienen grupos hidroxilo a) y d). Mediante la posible reacción de cada uno de los componentes a) y d) con cada uno de los componentes b) y c) se genera, con el curado del agente (2), una red polimérica compleja de poliuretanos. Adicionalmente, en el caso de que como componente d) se empleen poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, pueden introducirse reticulaciones adicionales a través de los dobles enlaces de estos componentes. Siempre que no todos los dobles enlaces de los poli(met)acrilatos reticulen con el curado, en particular dobles enlaces presentes superficialmente provocan una unión mejorada a una pintura aplicada posteriormente, en caso de esta contenga así mismo componentes con dobles enlaces polimerizables. Bajo este punto de vista se prefiere que el componente d) se componga al menos en parte de poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo.

Durante el curado del agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III) puede esperarse que en primer lugar el poliisocianato alifático no bloqueado c) reacciona con uno o dos de los componentes a) y d). Siempre que los grupos hidroxilo de los componentes d) sean más reactivos que los del componente a), se produce con el curado en primer lugar preferentemente una reacción del componente c) con el componente d).

Por el contrario, el poliisocianato alifático bloqueado b) reacciona solo entonces con uno o los dos componentes a) y d), cuando se ha alcanzado la temperatura de desbloqueo. Para la formación de poliuretano se proporciona entonces solo aún aquellos de los componentes de reacción a) y d), que presenta los grupos HO menos reactivos. Para la red de poliuretano que se forma esto significa por ejemplo, que cuando los grupos OH de los componentes a) son más reactivos que los de los componentes d), se forman dos redes de poliuretano a partir de la reacción de los componentes c) y d) por un lado y los componentes a) y b) por otro lado. El agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III) contiene los componentes a) y b) por un lado y c) y d) por otro lado preferentemente en las siguientes relaciones en peso relativas:

$$\begin{aligned} \text{a) : b) } &= 1 : 0,8 \text{ a } 1 : 1,3 \\ \text{c) : d) } &= 1 : 1,4 \text{ a } 1 : 2,3 \end{aligned}$$

Los componentes a) y d) por un lado así como b) y c) por otro lado se encuentran preferentemente en la siguiente relación en peso relativa:

$$\begin{aligned} \text{a) : d) } &= 1 : 2 \text{ a } 1 : 6 \text{ y (preferentemente de } 1 : 3 \text{ a } 1 : 5) \\ \text{b) : c) } &= 1 : 0,5 \text{ a } 1 : 5 \text{ (preferentemente de } 1 : 1 \text{ a } 1 : 3). \end{aligned}$$

Intervalos de cantidades absolutos preferidos de los cuatro componentes a) a d) se indican más adelante, dado que estos dependen de la densidad de pigmentos de conductividad facultativamente presentes (Figura 1, Procedimiento IIIb). Preferentemente el agente de recubrimiento (1) contiene además de los componentes a) a d) un pigmento de conductividad o una mezcla de pigmentos de conductividad. Estos pueden presentar una densidad relativamente menor que por ejemplo negro de humo y grafito o una densidad relativamente alta tal como por ejemplo hierro metálico. El contenido absoluto del agente de recubrimiento (1) en pigmentos de conductividad depende de su densidad, dado que para el efecto como pigmento de conductividad depende menos del porcentaje en masa que más bien del porcentaje en volumen del pigmento de conductividad en el recubrimiento curado.

En general, es válido que el agente de recubrimiento (1), con respecto a la masa total del agente, contiene (0,8 a 8)·p % en peso de pigmento de conductividad, significando p la densidad del pigmento de conductividad o la



densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ . Preferentemente el agente de recubrimiento (1) con respecto a su masa total contiene  $(2 \text{ a } 6) \cdot \rho$  % en peso de pigmento de conductividad.

5 Por ejemplo esto significa: si el agente de recubrimiento (1) como pigmento de conductividad contiene solo grafito con una densidad de  $2,2 \text{ g/cm}^2$ , entonces contiene preferentemente al menos el 1,76, en particular al menos el 4,4 % en peso y preferentemente no más del 17,6, en particular no más del 13,2 % en peso de grafito. Si se usa polvo de hierro con una densidad de  $7,9 \text{ g/cm}^2$  como único pigmento de conductividad, el agente de recubrimiento (1), con respecto a su masa total, contiene preferentemente al menos el 6,32, en particular al menos el 15,8 % en peso y no más del 63,2, en particular no más del 47,4 % en peso. De manera correspondiente se calculan los porcentajes en peso, cuando como pigmento de conductividad se emplea por ejemplo exclusivamente  $\text{MoS}_2$  con una densidad de  $4,8 \text{ g/cm}^3$ , aluminio con una densidad de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  o zinc con una densidad de  $7,1 \text{ g/cm}^3$ .

15 Sin embargo puede producirse una combinación de propiedades favorable, cuando el agente de recubrimiento (1) no solo contiene un único pigmento de conductividad, sino una mezcla de al menos dos pigmentos de conductividad, que se diferencian considerablemente entonces preferentemente en su densidad. Por ejemplo puede emplearse una mezcla en la que el primer componente de mezcla representa un pigmento de conductividad ligero tal como por ejemplo negro de humo, grafito o aluminio y el segundo componente de la mezcla representa un pigmento de conductividad pesado, tal como por ejemplo zinc o hierro. En estos casos, para la densidad  $\rho$  en la fórmula mencionada anteriormente se emplea la densidad media de la mezcla, que puede calcularse a partir de los porcentajes en peso de los componentes en la mezcla y a partir de su densidad respectiva.

25 Por consiguiente una forma de realización especial de un agente de recubrimiento (1) en el procedimiento (IIIb) se caracteriza por que contiene tanto un pigmento de conductividad con una densidad inferior a  $3 \text{ g/cm}^3$  como un pigmento de conductividad con una densidad superior a  $4 \text{ g/cm}^3$ , ascendiendo la cantidad total de pigmento de conductividad, con respecto a la masa total del agente (2),  $(0,8 \text{ a } 8) \cdot \rho$  % en peso, significando  $\rho$  la densidad media de la mezcla de los pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ .

30 Por ejemplo, el agente de recubrimiento (1) puede contener como pigmento de conductividad una mezcla de negro de humo o grafito por un lado y polvo de hierro por otro lado. A este respecto, las relaciones en peso de negro de humo y/o grafito por un lado y hierro por otro lado pueden encontrarse en el intervalo de 1 : 0,1 a 1 : 10, en particular en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2.

35 Es decir el agente de recubrimiento (1) puede contener como pigmento eléctricamente conductor ligero copos de aluminio, grafito y/o negro de humo. A este respecto se prefiere el uso de grafito y/o negro de humo. Negro de humo y en particular grafito no solo provocan una conductividad eléctrica del recubrimiento obtenido, sino que contribuyen también a que esta capa presenta una baja dureza de Mohs deseada de no más de 4 y puede conformarse adecuadamente. En particular el efecto lubricante de grafito contribuye a un desgaste reducido de las herramientas de conformado. Este efecto puede promoverse también empleándose de forma conjunta adicionalmente pigmentos con efecto lubricante tales como por ejemplo sulfuro de molibdeno. Como lubricantes o agentes auxiliares de moldeo, el agente de recubrimiento (1) puede contener ceras y/o teflón.

45 El pigmento eléctricamente conductor con un peso específico de como máximo  $3 \text{ g/cm}^3$  puede encontrarse en forma de pequeñas esferas o unidades de tales esferas. A este respecto se prefiere que las esferas o las unidades de estas esferas presenten un diámetro de menos de  $2 \mu\text{m}$ . Preferentemente estos pigmentos eléctricamente conductores se encuentran sin embargo en forma de plaquitas, cuyo grosor es preferentemente menor que  $2 \mu\text{m}$ .

50 El agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III) contiene al menos los componentes de resina descritos anteriormente así como disolventes. Los componentes de resina a) a d) se encuentran en su forma comercial, por regla general, como solución o dispersión en disolventes orgánicos. El agente de recubrimiento (1) preparado a partir de ahí contiene entonces así mismo estos disolventes.

55 Estos se desean para, a pesar de la presencia adicional del pigmento eléctricamente conductor tal como por ejemplo grafito y opcionalmente otros pigmentos tales como en particular pigmentos protectores contra la corrosión, ajustar una viscosidad que permite aplicar el agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de *coil-coating* sobre el sustrato. En caso necesario, puede añadirse adicionalmente disolvente. La naturaleza química de los disolventes está predeterminada, por regla general mediante la elección de las materias primas, que contienen el disolvente correspondiente. Por ejemplo, puede encontrarse como disolvente: ciclohexanona, diacetona alcohol, dietilenglicolmonobutil éter acetato, dietilenglicol, propilenglicolmetil éter, propilenglicol-n-butil éter, acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo, xileno, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico y/o éster dimetílico de ácido succínico.

65 El porcentaje preferido de disolvente por un lado y componentes de resina orgánicos por otro lado en el agente de recubrimiento (1) depende, cuando se expresa en % en peso, del porcentaje de pigmento de conductividad en % en peso en el agente de recubrimiento (1). Cuanto más alta es la densidad del pigmento de conductividad, más alto es su porcentaje en peso preferido en el agente de recubrimiento (1) total, y menores son los porcentajes en peso de disolventes y componentes de resina. Los porcentajes en peso preferidos de disolventes y componentes de resina

dependen por lo tanto de la densidad  $\rho$  del pigmento de conductividad empleado o de la densidad media  $\rho$  de una mezcla de pigmentos de conductividad.

5 En general, para el agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III), es válido que contiene preferentemente, con respecto a la masa total del agente de recubrimiento (1), [(25 a 60) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(35 a 55) · coeficiente de ajuste] % en peso de disolvente orgánico y [(20 a 45) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(25 a 40) · coeficiente de ajuste] % en peso, de componentes de resina orgánicos, siendo la suma de los porcentajes en peso de componente de resina orgánico y disolvente no superior a [93 · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente no superior a [87 · coeficiente de ajuste] % en peso y siendo el coeficiente de ajuste [100-2,8p]:93,85 y significando  $\rho$  la densidad del pigmento de conductividad o la densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ .

15 Con respecto al componente de resina a) individual es válido preferentemente, que el agente de recubrimiento (1), con respecto a la masa total del agente de recubrimiento (1), contiene [(2 a 8) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(3 a 5) · coeficiente de ajuste] % en peso del componente de resina a), siendo el coeficiente de ajuste [100-2,8p]:93,85 y significando  $\rho$  la densidad del pigmento de conductividad o la densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ . A partir del porcentaje de cantidades del componente de resina a) pueden calcularse con las relaciones de cantidades preferidas indicadas anteriormente de los componentes de resina individuales, los porcentajes de cantidades preferidos de los componentes de resina b) a d) en el agente de recubrimiento (1). Por ejemplo, el porcentaje de los componentes b) en la masa total del agente de recubrimiento puede ascender a [(2 a 9) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(3 a 6) · coeficiente de ajuste] % en peso, el porcentaje de los componentes de resina c) [(4 a 18) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(6 a 12) · coeficiente de ajuste] % en peso y el porcentaje de los componentes de resina d) [(7 a 30) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(10 a 20) · coeficiente de ajuste] % en peso. El "coeficiente de ajuste" tiene a este respecto el significado indicado anteriormente. Además se prefiere que la capa b) contenga adicionalmente inhibidores de corrosión y/o pigmentos protectores contra la corrosión. En este sentido pueden emplearse inhibidores de corrosión o pigmentos protectores contra la corrosión, que se conocen en el estado de la técnica para este fin. Por ejemplo se mencionan: pigmentos de óxido de magnesio, en particular en forma nanométrica, sulfato de bario finamente dividido y muy finamente dividido o pigmentos protectores contra la corrosión a base de silicato de calcio. El porcentaje en peso preferido de los pigmentos protectores contra la corrosión en la masa total del agente de recubrimiento (1) depende, a su vez, de la densidad de los pigmentos protectores contra la corrosión empleados. Preferentemente el agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III), con respecto a la masa total del agente de recubrimiento, contiene [(5 a 25) · coeficiente de ajuste] % en peso, en particular [(10 a 20) · coeficiente de ajuste] % en peso de pigmento protector contra la corrosión, siendo el coeficiente de ajuste [100-2,8p]:93,85 y significando  $\rho$  la densidad del pigmento de conductividad o la densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ .

40 Las propiedades mecánicas y químicas del recubrimiento obtenido después del secado del agente de recubrimiento (1) en el procedimiento de acuerdo con la invención (III) pueden mejorarse además porque este contiene adicionalmente materiales de relleno. Por ejemplo, estos pueden seleccionarse de ácidos silícicos u óxidos de silicio (opcionalmente hidrofobizados), óxidos de aluminio (inclusive óxido de aluminio básico), dióxido de titanio y sulfato de bario. Con respecto a sus cantidades preferidas es válido que el agente de recubrimiento (1) contiene [(0,1 a 3) · coeficiente de ajuste] % en peso, preferentemente [(0,4 a 2) · coeficiente de ajuste] % en peso de materia de relleno seleccionado de ácidos silícicos u óxidos de silicio, óxidos de aluminio, dióxido de titanio y sulfato de bario, siendo el coeficiente de ajuste [100-2,8 p]:93,85 y significando  $\rho$  la densidad del pigmento de conductividad o la densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ .

50 Si se emplean lubricantes o agentes auxiliares de conformado adicionalmente de forma conjunta, entonces es válido que el agente de recubrimiento (1) con respecto a su masa total, lubricante o agentes auxiliares de conformado, preferentemente seleccionados de ceras, sulfuro de molibdeno y teflón, preferentemente en una cantidad de [(0,5 a 20) · coeficiente de ajuste], en particular en una cantidad de [(1 a 10) · coeficiente de ajuste] % en peso, siendo el coeficiente de ajuste [100-2,8p]:93,85 y significando  $\rho$  la densidad del pigmento de conductividad o la densidad media de la mezcla de pigmentos de conductividad en  $\text{g/cm}^3$ . El procedimiento de acuerdo con la invención (III), que comprende conjuntamente la aplicación de pinturas orgánicas, consiste por consiguiente en la siguiente cadena de procesos:

i) opcionalmente limpieza / desengrase de la superficie de material

60 ii) pretratamiento de metalización con un agente acuoso (1) de acuerdo con la presente invención

iii) opcionalmente etapa de lavado y/o de secado

65 iv) tratamiento de conversión libre de cromo (VI), en el que se genera una capa de conversión, que contiene por  $\text{m}^2$  de superficie de 0,01 a 0,7 mmoles del metal M, que representa el componente esencial de la solución de conversión, seleccionándose los metales M de Cr(III), B, Si, Ti, Zr, Hf.

v) opcionalmente etapa de lavado y/o de secado

vi) recubrimiento con un agente de recubrimiento (1) de acuerdo con la descripción anterior y curado a una temperatura de sustrato en el intervalo de 120 a 260 °C, preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C.

5 A este respecto se llevan a cabo preferentemente todas las etapas (i-vi) como procedimiento de tratamiento de banda, aplicándose en la etapa (vi) el agente de recubrimiento líquido (1) en una cantidad tal que después del curado se obtiene el grosor de capa deseado en el intervalo de 0,5 a 10 µm. Preferentemente se aplica por lo tanto el agente de recubrimiento (1) en el denominado procedimiento *coil-coating*. En este sentido se recubren de manera  
10 continua bandas de metal continuas. El agente de recubrimiento (1) puede aplicarse a este respecto según diferentes procedimientos, que son comunes en el estado de la técnica. Por ejemplo, pueden usarse rodillos aplicadores con los que puede ajustarse directamente el grosor de película húmeda deseada. Como alternativa a esto puede sumergirse la banda de metal en el agente de recubrimiento (1) o rociarse con el agente de recubrimiento (1), según lo cual, con ayuda de rodillos de apriete se ajusta la densidad de película húmeda deseada.

15 Siempre que se recubran bandas de metal, que se revistieron inmediatamente antes con un revestimiento de metal, por ejemplo con zinc o aleaciones de zinc, de manera electrolítica o en el procedimiento de inmersión en fundido, no es necesaria una limpieza de las superficies de metal antes de la realización del pretratamiento de metalización (ii). Sin embargo, si las bandas de metal se han almacenado ya y en particular se dotan de aceites protectores contra la  
20 corrosión, es necesaria una etapa de limpieza (i), antes de llevarse a cabo la etapa (ii).

Después de aplicarse el agente de recubrimiento líquido (1) en la etapa (vi) se calienta la chapa recubierta hasta la temperatura de secado o de reticulación necesaria para el recubrimiento orgánico. El calentamiento del sustrato recubierto hasta la temperatura de sustrato necesaria ("temperatura de metal pico" = TMP) en el intervalo de 120 a  
25 260 °C, preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C puede tener lugar en un horno de circulación calentado. El agente de tratamiento puede llevarse hasta la temperatura de secado o de reticulación correspondiente, sin embargo también mediante radiación infrarroja, en particular mediante radiación infrarroja cercana.

30 Las chapas de metal previamente recubiertas de este tipo se recortan y conforman de manera correspondiente en la fabricación de automóviles para la producción de carrocerías. El elemento estructural unido o la carrocería en bruto unida presenta, en consecuencia, bordes recortados no protegidos, que deben tratarse adicionalmente con protección contra la corrosión. En el denominado taller de pintura "*Paint Shop*" tiene lugar por lo tanto un tratamiento protector contra la corrosión adicional y finalmente la realización de la estructura de pintura típica de los automóviles.

35 La presente invención se refiere por lo tanto en otros aspecto a un procedimiento (IV), que amplía la cadena de procesos (i-vi) del procedimiento (III), en el que en primer lugar sobre las superficies de metal expuestas, en particular sobre los bordes recortados, se deposita una capa de fosfato cristalina, para realizar a continuación por medio de pintura de inmersión una protección contra la corrosión final, en particular protección frente a la infiltración del sistema de pintura en los bordes recortados. Para el caso de que el primer recubrimiento en el procedimiento (III) con un agente de recubrimiento orgánico (1) lleve a un recubrimiento conductor, todo el elemento constructivo metálico, inclusive los bordes recortados fosfatados y las superficies recubiertas en primer lugar en el procedimiento (III) puede pintarse por electroinmersión (Figura 1, Procedimiento IVb). En el caso de una conductividad no suficiente del primer recubrimiento se pintan por electroinmersión exclusivamente los bordes recortados fosfatados, sin que se realice una estructura de pintura adicional sobre las superficies recubiertas en primer lugar. Esto mismo es válido  
45 cuando los bordes recortados no se fosfatan, pero se recubren con una pintura de inmersión (AC) de autodeposición (Figura 1, Procedimiento IVc). La presente invención se caracteriza sin embargo por que las superficies de zinc pretratadas con metalización de acuerdo con la invención impiden de forma excelente en particular la corrosión de bordes. En una cadena de procesos de acuerdo con la invención, que comprende el lacado por electroinmersión (KTL, ATL) en el procedimiento (IV) y la aplicación de capas de pintura adicionales en un procedimiento (V), puede reducirse claramente por lo tanto la cantidad de pintura de inmersión depositada por m<sup>2</sup> del elemento constructivo compuesto por superficies de zinc pretratadas de acuerdo con la invención (Figura 1, Procedimiento I) y/o la cantidad de carga que van a aplicarse, que tiene sobre todo el objetivo de proteger las chapas de carrocería frente a impacto de piedras y compensar irregularidades presentes de la superficie de metal, en el segundo recubrimiento (Figura 1, Procedimiento V), sin que la consecuencia sea una pérdida de rendimiento con respecto a la protección  
50 contra la corrosión y adherencia de la pintura.

55 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a la superficie de acero galvanizada y/o galvanizada con aleación así como el elemento constructivo metálico, que se compone al menos en parte de una superficie de zinc, que se ha pretratado con metalización de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención con el agente acuoso (1) o está recubierta después de este pretratamiento con capas de conversión de pasivación adicionales y/o pinturas, por ejemplo de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención (II-IV). Una superficie de acero tratada de esta manera o elemento constructivo tratado se usa en la construcción de carrocerías en la fabricación de automóviles, en la construcción de embarcaciones, en el sector de la construcción así como para la producción de productos de línea blanca.

65 Ejemplos de realización:

Una cadena de medición electroquímica para determinar la fuerza electromotriz (FEM) para el pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención, se reproduce en la Figura 2. La cadena de medición consiste en dos semiceldas galvánicas, donde una semicelda contiene el agente (1) que contiene cationes y/o compuestos de un metal (A), mientras que la otra semicelda contiene el agente (2) que se diferencia del agente (1) en que el mismo no presenta ningún catión y/o compuesto de un metal (A). Ambas semiceldas están conectadas con un puente salino, y la diferencia de tensión entre un electrodo metálico del metal (A) en el agente (1) y un electrodo de zinc en el agente (2), se mide en un procedimiento sin corriente. Una FEM positiva significa que el potencial redox  $E_{\text{Redox}}$  de los cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente (1), es más anódico que el potencial de electrodo  $E_{\text{Zn}}$ . En la siguiente Tabla 1, se documenta la FEM, medida de acuerdo con una cadena de medición similar a la de la Figura 2 para un agente (1) que contiene cationes hierro (II), que es adecuado para el pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención.

Tabla 1

FEM de distintos agentes (1) compuestos por sulfato de hierro (II), ácido hipofosforoso y ácido láctico, medida con una cadena de medición de acuerdo con la Figura 2

Cationes de metal (A) en el agente (1)*	T en °C	FEM en V
0,01 mol/l Fe (II) <sup>#</sup>	20	0,445
0,1 mol/l Fe (II) <sup>#</sup>	20	0,462
0,2 mol/l Fe (II) <sup>#</sup>	20	0,468

\* Composición del agente (1):

H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 0,15 mol/l

ácido láctico 0,033 mol/l

# Fe (II) como FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

Para explicar a modo de ejemplo la mejora de la protección de los bordes recortados después del pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención ("ferrización") de acero en fleje galvanizado, la cadena de procesos del procedimiento de acuerdo con la invención (III) se realiza posteriormente en aceros en fleje galvanizados electrolíticamente (DC04, ZE 75/75, calidad para automóviles). Los aceros en fleje galvanizados recubiertos y tratadas de esta manera se sujetaron en los bordes recortados en un bloque de madera de haya y se almacenaron durante diez semanas en un ambiente constantemente húmedo en una prueba de clima alterno VDA (621-415).

#### Ejemplos de acuerdo con la invención B1-B3:

El procedimiento (III) de acuerdo con la invención se desglosa con detalle a continuación, incluyendo las formulaciones utilizadas:

- (i) el acero en fleje galvanizado electrolíticamente (ZE) se desengrasa con agentes limpiadores alcalinos (por ejemplo, Ridoline<sup>®</sup> C 72, Ridoline<sup>®</sup> 1340; productos de limpieza con inmersión y aspersion de la solicitante),  
 (ii) el pretratamiento de metalización ("ferrización") se realiza a una temperatura del agente acuoso (1) de 50 °C a un valor de pH de 2,5 en el procedimiento de inmersión con un tiempo de contacto de  $t = 2$  s (B1) y/o  $t = 5$  s (B2), teniendo el agente (1) la composición:

B1: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 27,8 g/l

B2: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 13,9 g/l

H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 9,9 g/l

ácido láctico 3,0 g/l

(iii) etapa de aclarado sumergiendo la chapa pretratada en agua del grifo;

(iv) una solución de pretratamiento comercial a base de ácido fosfórico, fosfato de manganeso, H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> y polivinilfenol sustituido con aminometilo (Granodine<sup>®</sup> 1455T de la solicitante) se aplica a la superficie de metal utilizando un Chemcoater (procedimiento de aplicación con rodillo). El secado se realiza entonces a 80 °C y el revestimiento en capas resultante de titanio está entre 10 y 15 mg/m<sup>2</sup>, determinado mediante análisis de fluorescencia con rayos X;

(v) etapa de aclarado sumergiendo la chapa pretratada en agua del grifo;

(vi) un agente de recubrimiento (1) comercial que contiene grafito como el pigmento conductor, a base de la composición indicada en la parte de ejemplos de la solicitud alemana (DE 102007001654.0) se aplica a las chapas pretratadas utilizando un Chemcoater y se cura calentándola en un armario secador a una temperatura de sustrato de 160 °C. La aplicación del agente de revestimiento produce un grosor de capa de película seca de 1,8 μm.

El revestimiento en capas de hierro sobre la superficie de acero electrolíticamente galvanizado puede disolverse en un procedimiento químico por vía húmeda en un 10 % en peso de ácido clorhídrico inmediatamente después de la etapa (ii) del procedimiento y luego se determina por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS) o, como una alternativa, en experimentos comparativos en sustratos de zinc puro (99,9 % de Zn) por medio de análisis de

fluorescencia con rayos X (RFA). En el pretratamiento de metalización de acuerdo con B1 en la etapa (ii) del procedimiento, el mismo equivale a aproximadamente 20 mg/m<sup>2</sup> de Fe.

Ejemplo Comparativo V1:

5 El procedimiento (III) de acuerdo con la invención se modifica de tal manera que se omite la etapa de proceso (ii), es decir, el pretratamiento de metalización.

Ejemplo comparativo V2:

10 El procedimiento (III) de acuerdo con la invención se modifica de tal manera que en lugar de la etapa de proceso (ii), se realiza un pretratamiento pasivante alcalino con el producto comercial de la solicitante (Granodine® 1303) de acuerdo con la formulación a base de nitrato de hierro (III), descrita en la publicación para información de solicitud de patente DE 19733972 (véase en el mismo la Tabla 1, Ejemplo 1).

Ejemplo comparativo V3:

15 Después de desengrasarse con un sistema de agente de limpieza alcalino de la solicitante (Ridoline® 1565/Ridosol® 1237), la placa se activa en una solución de activación comercial (Fixodine® 9112) y se pasiva en un baño de fosfatación de triple cámara de la solicitante (Granodine® 958A) antes de ponerse en contacto con el sistema de pintura por analogía con la etapa (vi) del procedimiento.

20 A continuación de la cadena del procedimiento de acuerdo con el procedimiento (III), todas las chapas se cortan a la medida para crear los bordes recortados y de nuevo se someten a una fosfatación como se describe en el Ejemplo Comparativo V3. Una capa de inmersión catódica (EV 2005, PPG Industries) con un grosor de capa de 18-20 µm se deposita posteriormente en todas las chapas pretratadas y recubiertas de esta manera y luego se hornean en un horno de circulación durante 20 minutos a 175 °C. Por consiguiente, en líneas generales, una cadena de procesos que comienza con el pretratamiento anti-corrosión del sustrato de zinc por el fabricante de acero (Figura 1, procedimientos II y IIb) y que concluye con la deposición en la capa de inmersión en el taller de pintura para la producción de carrocerías (Figura 1, procedimiento IVb), se reajusta experimentalmente.

25 La Tabla 2 indica los resultados con respecto a la infiltración de pintura corrosiva en el borde recortado después de 10 semanas de la prueba de clima alterno. Puesto que la deslaminación del revestimiento de pintura avanza a diferentes grados en diferentes ubicaciones en el borde recortado, la Tabla 2 muestra la deslaminación máxima del revestimiento en milímetros para el correspondiente sistema de revestimiento.

Tabla 2	
Infiltración en los bordes recortados de acuerdo con la prueba de clima alterno VDA (621-415)	
Ejemplos	Infiltración en el borde recortado / mm
V1	7,9
V2	6,5
V3	9,4
B1	1,5

35 Por medio de los resultados en la prueba de clima alternante VDA, la protección superior contra corrosión del pretratamiento de metalización de la invención ("ferrización") en el borde recortado en comparación con los procedimientos de tratamiento convencionales, será evidente. El pasivado alcalino por medio de soluciones que contienen hierro (III) descritas en el estado de la técnica, ofrece protección mejorada de bordes recortados en comparación con las placas fosfatadas (V3) y las chapas sin ningún pretratamiento de pasivado (V1), aunque ese procedimiento es mucho menos efectivo que el pretratamiento metálico (B1) de acuerdo con la presente invención.

40 El resultado excelente con respecto a minimizar la corrosión de los bordes y la deslaminación del sistema de pintura en el borde recortado con el pretratamiento de acuerdo con la invención (B1, B2) en comparación con una superficie de zinc (V2) con un pretratamiento alcalino para un sistema de recubrimiento de acuerdo con la cadena de procesos IIa → IIIa → IVb (véase la Figura 1), se ilustra en la Figura 3. Además, se encuentra que aún con una reducción en la concentración de hierro (II) (B2) en el pretratamiento de acuerdo con la invención, una supresión más extensa de deslaminación del revestimiento de pintura en el borde recortado puede lograrse cuando el tiempo de contacto con el agente (1) se incrementa de 2 s (B1) a 5 s (B2) como en los ejemplos de acuerdo con la invención. Así mismo, por medio de la Figura 3, es claro el efecto negativo de la omisión del pretratamiento de la invención (VI) dentro de tal cadena de procesos en lo que respecta a los ejemplos de la invención (B1, B2). Las superficies galvanizadas tratadas convencionalmente que se fosfataron sin el pretratamiento de la invención y luego se recubrieron con electroinmersión (V3), también muestran una formación de burbujas definida y deslaminación en los bordes recortados.

Una mejora en los resultados en la prueba de impacto de piedras por medio del pretratamiento de metalización ("ferrización"), también es evidente. Las fotografías en la Figura 4 muestran que, por un lado, la adhesión de pintura se incrementa evidentemente mediante el pretratamiento de acuerdo con la invención y, por otro lado, casi sin ninguna deslaminación corrosiva discernible del revestimiento de pintura.

5 La infiltración corrosiva del revestimiento de pintura en la raspadura también prueba las ventajas del pretratamiento de la invención ("ferrización" de la superficie de zinc), como es evidente a partir de la Figura 5. Por consiguiente, se logra una deslaminación corrosiva inferior del revestimiento de pintura en comparación con las superficies de acero galvanizadas que se han fosfatado solamente y recubierto por inmersión (V3) en las superficies de zinc (B1) pretratadas de acuerdo con la presente invención y tratados con conversión y revestidos de acuerdo con la cadena de procesos lía IIIa IVb (véase la Figura 1). La omisión del pretratamiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la etapa I del procedimiento (véase la Figura 1) en un procedimiento de tratamiento de acuerdo con el Ejemplo V2, lleva a propiedades especialmente negativas del revestimiento total en una raspadura con respecto a la deslaminación corrosiva del revestimiento de pintura.

15 En una cadena de procesos alternativa en la cual el tratamiento de conversión a base de zirconio (Figura 1, procedimiento I) se realiza después del pretratamiento de la invención (Figura 1, procedimiento I) e inmediatamente después de esto, es decir, sin aplicar y curar un agente de revestimiento orgánico (Figura 1, procedimiento IIIa o IIIb), se deposita un revestimiento de electro-inmersión (Figura 1, procedimiento IVa), también es posible mostrar que se minimiza significativamente la deslaminación corrosiva del revestimiento de pintura en una raspadura o rayadura. Los aceros en fleje galvanizados (ZE, Z) en primer lugar se limpian y desengrasan de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, para luego pretratarse metalizándolos con un agente que tiene la composición de acuerdo con el Ejemplo B1 durante 2 s a un cierto pH y una temperatura de 50 °C después de un aclarado intermedio con agua desionizada ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) (Figura 1, procedimiento I). El tratamiento de conversión realizado después de un aclarado intermedio con agua desionizada se realizó en una composición acuosa ácida de  
 25 750 ppm de Zr como  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$   
 20 ppm de Cu como  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
 10 ppm de Si como  $\text{SiO}_2$   
 200 ppm de Zn como  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   
 30 a un pH de 4 y un tiempo de contacto de 90 s a una temperatura de 20 °C (Figura 1, procedimiento IIa). Después de otra etapa de aclarado con agua desionizada, una pintura de inmersión catódica (CathoGuard 500) se aplicó en un grosor de capa de 20  $\mu\text{m}$ , y las placas recubiertas de esta manera se curaron durante 30 minutos a 180 °C en un horno de aire circulante antes de raspar o rayar la superficie en el centro de la chapa a lo largo de varios centímetros hasta el sustrato de acero con un punzón de rayado de acuerdo con Clemen. De la Tabla 3 se deducen los valores de infiltración resultantes de este experimento en el rayado de acuerdo con la prueba de clima alterno VDA.

Tabla 3  
 Infiltración en un rayado en los aceros en fleje (chapas de prueba Gardobond<sup>®</sup>, empresa Chemetall) recubiertas de acuerdo con una cadena de procesos I → IIa → IVa (véase la Figura 1) después de diez ciclos de la prueba de clima alterno VDA (621-415)

Ejemplo	Valor de pH# del agente (1)	Sustrato	U/2 en mm
V4*	-	Z	4,1
		ZE	3,5
B1	2,7	Z	1,6
		ZE	1,1
	3,5	Z	1,8
		ZE	1,8
*	ningún pretratamiento		
#	ajuste del valor de pH con solución amoniacal o ácido sulfúrico		
Z	acero galvanizado sumergido en fundido		
ZE	acero galvanizado electrolíticamente		

Las Figuras 6 y 7 de nuevo prueban por medio del espectro de detalle fotoelectrónico de rayos X (XPS) de  $\text{Fe}(2\text{p}^{3/2})$  que el revestimiento de hierro delgado aplicado en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene un carácter metálico, y claramente más del 50 % atómico de los átomos de hierro se encuentran en forma metálica. Esto puede apreciarse cualitativamente en el claro desplazamiento de la intensidad pico total a favor del pico 1 (Figura 7) con energías de unión más bajas en comparación con la intensidad de este pico individual en el pasivado alcalino (V2). La cuantificación se realiza como un estándar a través de un procedimiento de ajuste numérico del espectro de detalle XP por medio de picos individuales gaussianos, por medio de los que es posible determinar el área pico individual. La Tabla 4 indica cuantitativamente el estado de unión químico de la capa de hierro inmediatamente después de los respectivos pretratamientos a modo de ejemplo (V2) o de acuerdo con la invención (B1).

Tabla 4

Cantidades en porcentaje de los diferentes estados de unión de hierro sobre superficies de acero galvanizadas, determinadas mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Ejemplo	Fe, metálico / % atómico	Fe, oxidico / % atómico
V2	28	72
B1	63	37

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el pretratamiento de metalización de superficies de acero galvanizadas o galvanizadas con aleación, en el que la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación se pone en contacto con un agente acuoso (1), cuyo valor de pH no es inferior a 2 y no superior a 6, caracterizado por que en el agente (1) están contenidos
- 5
- (a) cationes y/o compuestos de un metal (A), que se seleccionan de cationes y/o compuestos de hierro en una concentración de al menos 0,001 M,
- 10 (b) aceleradores seleccionados de oxoácidos de fósforo así como sus sales, encontrándose al menos un átomo de fósforo en un estado de oxidación medio,
- en el que como cationes y/o compuestos del metal (A) se emplean iones hierro (II) y/o compuestos de hierro (II) y la relación molar de aceleradores con respecto a la concentración de los cationes y/o compuestos del metal (A) no queda por debajo del valor 1:5 y el potencial redox  $E_{Redox}$  de los cationes y/o compuestos del metal (A) medido en un electrodo de metal del metal (A) a la temperatura de procedimiento predeterminada y concentración predeterminada de cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente acuoso (1) es más anódico que el potencial de electrodo  $E_{Zn}$  de la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación en contacto con un agente acuoso (2), que solo se diferencia del agente (1) en que no contiene ningún catión y/o compuesto del metal (A).
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el potencial redox  $E_{Redox}$  de los cationes y/o compuestos del metal (A) en el agente acuoso (1) es al menos +50 mV, pero como máximo +800 mV más anódico que el potencial de electrodo  $E_{Zn}$  de la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación en contacto con el agente acuoso (2).
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con una de las o ambas reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la concentración de cationes y/o compuestos del metal (A) asciende al menos a 0,01 M, pero no supera 0,2 M.
- 25
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el valor de pH del agente acuoso no es superior a 4.
- 30
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente acuoso contiene adicionalmente agentes complejantes de quelatización con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno.
- 35
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que los agentes complejantes de quelatización se seleccionan de trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, monoisopropanolamina, aminoetanolamina, 1-amino-2,3,4,5,6-pentahidroxihexano, ácido N-(hidroxiethyl)-etilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido 1,2-diaminopropanotetraacético, ácido 1,3-diaminopropanotetraacético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido múxico, ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico así como sus sales y estereoisómeros como también sorbitol, glucosa y glucamina así como sus estereoisómeros.
- 40
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la relación molar de agentes complejantes de quelatización con respecto a la concentración de los cationes y/o compuestos del metal (A) no es superior a 5:1, pero al menos 1:5.
- 45
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente acuoso contiene adicionalmente aceleradores seleccionados de hidrazina, hidroxilamina, nitroguanidina, N-metilmorfolina-N-óxido, glucoheptonato, ácido ascórbico y azúcares reductores.
- 50
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el agente acuoso contiene adicionalmente no más de 50 ppm, pero al menos 0,1 ppm de cationes cobre (II).
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que después de poner en contacto la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación con el agente acuoso existe un revestimiento metálico con metal (A) en un revestimiento de capa de al menos 1 mg/m<sup>2</sup>, pero no más de 100 mg/m<sup>2</sup>.
- 55
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que después de poner en contacto la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación con el agente acuoso con o sin etapa de lavado y/o de secado intermedia tiene lugar un tratamiento de conversión de pasivación de la superficie de acero galvanizada o galvanizada con aleación pretratada con metalización.
- 60
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que siguen etapas de procedimiento adicionales para la aplicación de capas adicionales, en particular pinturas orgánicas o sistemas de pintura.



Figura 1

Diagrama resumen de procedimientos de recubrimiento protectores contra la corrosión preferidos que se basan en el pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención

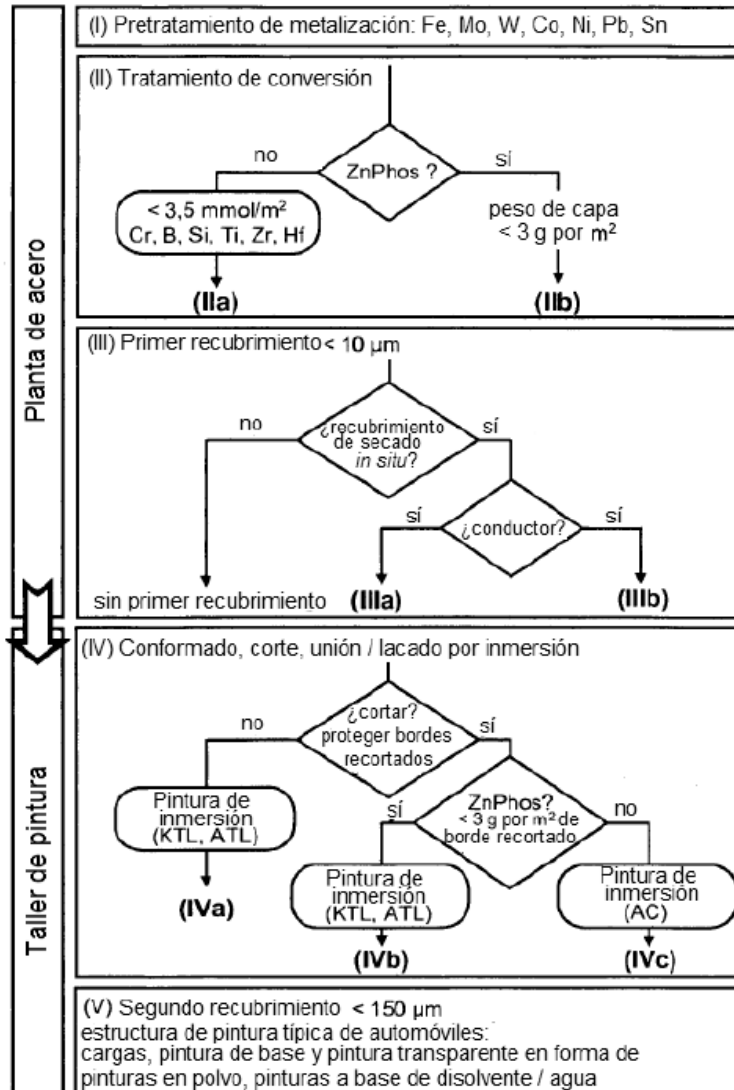


Figura 2

Representación esquemática de una cadena de medición electroquímica para la determinación de la fuerza electromotriz para la metalización de acuerdo con la invención de una superficie de zinc con hierro por medio de medición sin corriente exterior de la diferencia de potencial (V) de semiceldas (HZ1, HZ2) galvánicas conectadas con un puente salino (S).

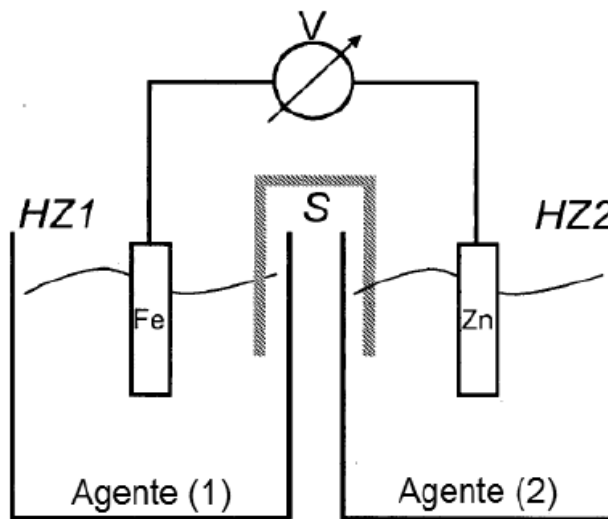
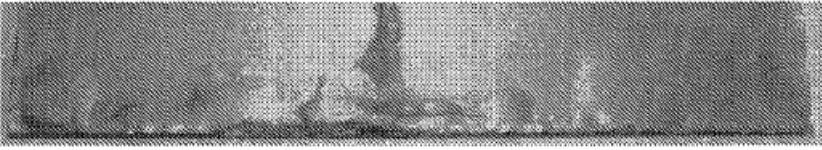

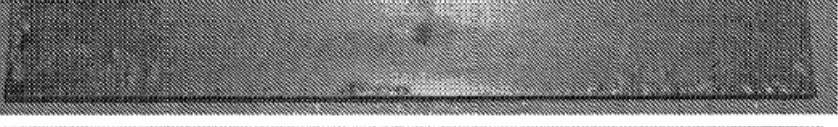

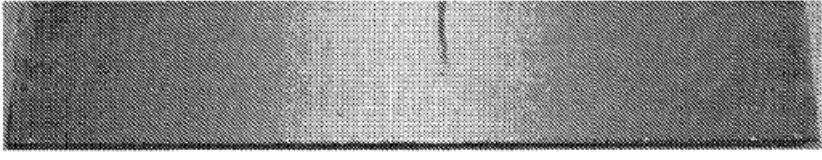


Figura 3

Infiltración en el borde recortado tras envejecimiento en húmedo duradero de las chapas de acero galvanizadas (ZE 75/75) tratadas de acuerdo con una cadena de procesos típica IIa → IIIa → IVb (véase la Figura 1) y envejecida en el bloque de madera de haya según la prueba de clima alterno VDA (621-415) durante 20 ciclos.

Ejemplo	Fotografía
V1	
V2	
V3*	
B1	
B2	

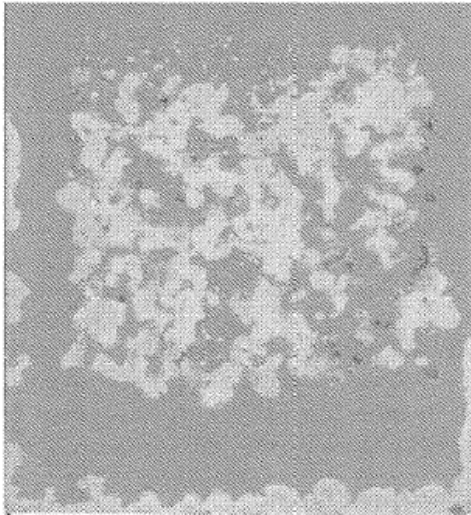
\* Ensayo comparativo sin pretratamiento de metalización de acuerdo con la invención, pero con fosfatación (Granodine® 958) y lacado por electroinmersión (EV 2005®)

de manera correspondiente a una cadena de procesos convencional IIb → IVa (véase la Figura 1)

Figura 4

Impacto de piedras según DIN 55996-1 tras 11 ciclos de envejecimiento de corrosión según VDA 621-415 de las chapas de acero galvanizadas (ZE 75/75) tratadas según una cadena de procesos típica (véase la Figura 1, Procedimiento IVb). Para una mejor diferencia entre superficie de metal libre y sustrato recubierto se sumergen las chapas en una solución acuosa de sulfato de cobre y se encobra a este respecto la superficie de metal.

V2



B1

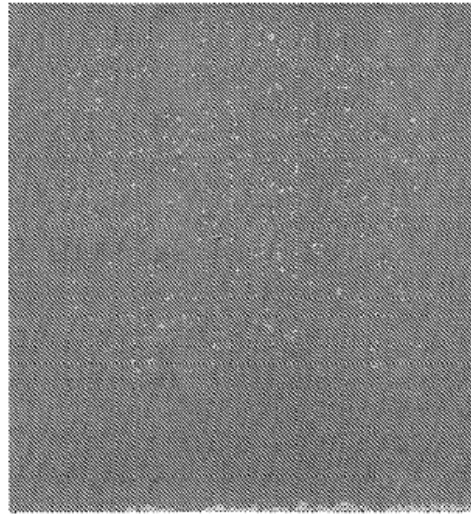


Figura 5

Infiltración en la rayadura tras envejecimiento según la prueba de clima alterno VDA (621-415) durante 11 ciclos sobre chapas de acero galvanizadas recubiertas de diferente modo (DC04, ZE 75/75) de acuerdo con la Figura 1.

V1: IIb → IVa

V3: IIa → IIIa → IVb

B1: I → IIa → IIIa → IVb

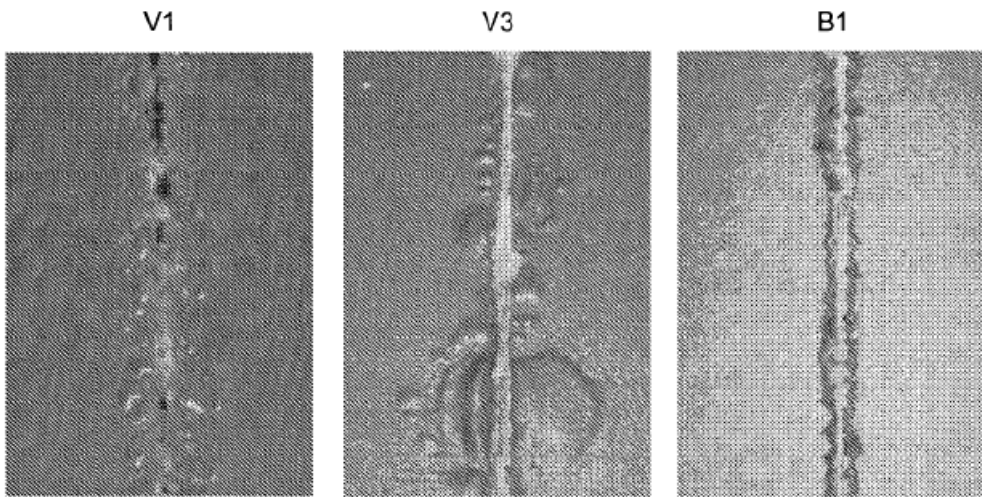


Figura 6

Espectro de detalle de XP de Fe ( $2p^{3/2}$ ) de acuerdo con el Ejemplo comparativo V2 inmediatamente después de la etapa de proceso (ii)

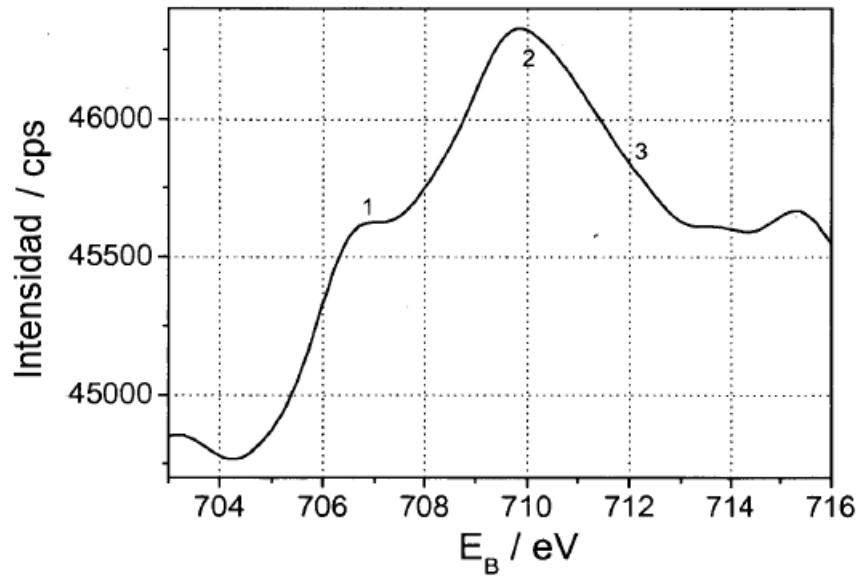


Figura 7

Espectro de detalle de XP de Fe ( $2p^{3/2}$ ) de acuerdo con el Ejemplo de acuerdo con la invención B1 inmediatamente después de la etapa de proceso (ii)

