

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 937**

51 Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2008** **E 08853163 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 2215285**

54 Título: **Fosfatación con circonio de piezas constructivas metálicas, en particular hierro**

30 Prioridad:

26.11.2007 DE 102007057185

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

30.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHÖNHERR, MAXIMILIAN;
WAWRZYNIAK, JERZY-TADEUSZ y
WIEDEMANN, EVA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 584 937 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

Fosfatación con circonio de piezas constructivas metálicas, en particular hierro

La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de protección contra la corrosión de piezas constructivas metálicas que presentan al menos parcialmente superficies metálicas de hierro con una solución de tratamiento acuosa sin cromo que contiene fluorocomplejos de circonio y/o titanio así como iones fosfato en un intervalo de relación específica entre sí, así como una pieza constructiva metálica que está pretratada correspondientemente y a su uso para la aplicación de otros revestimientos y/o sistemas de barniz de protección contra la corrosión. El procedimiento es particularmente adecuado como pretratamiento para un barnizado electroforético de inmersión de piezas constructivas metálicas que están presentes en forma de cuerpos huecos no cerrados. Por lo tanto, el objeto de la presente invención es asimismo un procedimiento para el revestimiento de un cuerpo hueco metálico no cerrado que comprende tanto el pretratamiento con la solución de tratamiento acuosa sin cromo como un barnizado electroforético por inmersión posterior, así como un cuerpo hueco metálico que está revestido de forma correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención y su uso para la fabricación de radiadores.

La pasivación de materiales metálicos, en particular de hierro y aceros al hierro, se garantiza sobre todo gracias a la fosfatación con cinc o hierro. Así, en la fosfatación con cinc o hierro se crean revestimientos inorgánicos la mayoría de las veces cristalinos sobre el material de base metálico, que presentan un espesor de capa de varios micrómetros y que, a causa de la topografía de su superficie, poseen una adherencia excelente a las capas de cubierta orgánicas, en especial a los sistemas de barniz aplicados en el procedimiento electroforético de inmersión. En la fosfatación con hierro que no forma capas se efectúa la conversión de la superficie de metal, típicamente en un medio ácido con fósforo asimismo en presencia de aceleradores y humectantes con una temperatura de baño elevada. Tales capas de fosfato de hierro en raras ocasiones presentan pesos de capa de más de 1 g/m² y son amorfas a diferencia de fosfataciones con elevados pesos de capa. Habitualmente, la fosfatación clásica representa un procedimiento multietápico consistente en una etapa de limpieza para desengrasar la pieza constructiva, un proceso de activación y, finalmente, la fosfatación en sí, estando incorporadas, para desacoplar los baños de proceso, durante el funcionamiento continuo etapas de aclarado. Un proceso de aclarado de este tipo es obligatorio al menos después de la etapa de limpieza, de tal manera que la fosfatación se compone de al menos cuatro procesos individuales que se tienen que supervisar y controlar en baños individuales en cuanto a la técnica del procedimiento. Estos requisitos elevados en cuanto a la técnica del procedimiento y la complejidad asociada a ello de un funcionamiento de fosfatación representan en ocasiones un obstáculo para la inclusión de una pasivación de este tipo de las piezas constructivas en aplicaciones de bajo coste más allá de la fabricación automovilística. Otra desventaja de naturaleza técnica es el tratamiento de sustancias residuales, tales como lodos de fosfato cargados con metales pesados, que no son evitables con los elevados contenidos de fosfato en el baño de inmersión de pasivación y que se pueden tratar solo con una nueva conversión de energía y sustancias. No por último, las temperaturas elevadas en el baño convierten por ello la fosfatación clásica en su totalidad en un procedimiento con un elevado gasto energético y una enorme necesidad de medidas de recuperación.

Son procedimientos alternativos adicionales a la fosfatación convencional, que proporciona pesos de capa de claramente más de 1 g/m², aparte de la fosfatación con hierro que no forma capas, tratamientos de conversión de las superficies metálicas con configuración de capas pasivadas inorgánicas puramente amorfas con pesos de capa bastantes inferiores en el orden de magnitudes de, en parte, menos de 200 mg/m². Todos los procedimientos para el pretratamiento que causan una fosfatación "no cristalina" "no formadoras de capa" y/o conversión de este tipo de la superficie de metal tienen la ventaja de que se hace superfluo una activación de la superficie y, así, se puede ahorrar en la cadena de proceso del pretratamiento. Otra ventaja con respecto a la fosfatación con cinc que forma capas es la reducción de lodos de fosfato en los baños de fosfatación.

Por ejemplo, el documento US 5.356.490 y el documento WO 04/063414 enseñan soluciones de tratamiento acuosas sin fosfato y sin cromo que contienen compuestos de circonio y/o titanio que se depositan en medio ácido a causa del ataque de decapado de las superficies metálicas tratadas como denominada capa de conversión pasivante sobre la pieza constructiva metálica. Ambos documentos enseñan que tienen que estar contenidos adicionalmente compuestos inorgánicos insolubles en agua dispersados para conseguir el efecto deseado en relación con la protección contra la corrosión y la adherencia de barniz, requiriendo el documento WO 04/063414 explícitamente la presencia de compuestos nanodispersados estables en ácido a base de sílice y que no necesite, a diferencia del documento US 5.356.490, la adición de polímeros orgánicos.

El documento DE 1933013 desvela asimismo baños de tratamiento sin fosfato con un valor de pH por encima de 3,5 que, aparte de fluoruros complejos de boro, titanio o circonio en cantidades de 0,1 a 15 g/l, con respecto a los metales, contienen adicionalmente de 0,5 a 30 g/l de oxidantes, en particular *m*-nitrobencenosulfonato de sodio. Al oxidante *m*-nitrobencenosulfonato de sodio le corresponde de acuerdo con la enseñanza del documento DE 1933013 la función de variar la velocidad de tratamiento de las superficies de metal en un alcance particularmente grande.

Frente a esto, el documento WO 03/002781 desvela soluciones de pretratamiento que contienen, aparte de ácido fosfórico, también fluoruro complejos de circonio y/o titanio y un homo- o copolímero de vinilpirrolidona. Una solución de tratamiento de este tipo proporciona pasivaciones orgánicas/ inorgánicas y mixtas amorfas con un reducido peso de capa que se pueden proveer de un barniz electroforético.

El documento DE 2715292 desvela baños de tratamiento para el pretratamiento sin cromo de latas de aluminio que contienen al menos 10 ppm de titanio y/o circonio, entre 10 y 1000 ppm de fosfato y una cantidad de fluoruro suficiente para la formación de fluoruro complejos de titanio y/o circonio presente, sin embargo al menos 13 ppm, y que presentan valores de pH entre 1,5 y 4.

Por la solicitud pública de patente US 2007/0068602 se obtiene una solución de pretratamiento pasivante que contiene, aparte de fluorocomplejos de circonio y aniones fosfato también oxoaniones de vanadio, cuyos respectivos contenidos tienen que estar en un intervalo de relación predefinido entre sí para conseguir una protección eficaz contra la corrosión.

El documento de WO 2009/045872 desvela, como estado de la técnica publicado posteriormente de acuerdo con Art. 54(3) del CPE, procedimientos para el tratamiento de protección contra la corrosión de superficies de hierro en el que composiciones acuosas con un valor de pH en el intervalo de 4 a 5,5 que contienen esencialmente un compuesto de metal seleccionado de los elementos del III y/o IV grupo secundario e iones fosfato, ascendiendo la relación del peso de compuestos de metal a iones fosfato al menos a 2:1, se ponen en contacto con las superficies de hierro y las mismas a continuación se revisten con un agente que contiene una resina formadora de película. En particular, el documento WO 2009/045872 desvela los ejemplos de realización en particular aquellos procedimientos para el pretratamiento en el sentido de la presente invención en los que en primer lugar se limpian chapas de acero con un limpiador alcalino, después se aclaran dos veces con agua urbana, entonces se tratan con un baño que con un valor de pH de 5 está compuesto de tal manera que, aparte de 10 ppm de iones hierro, están contenidos 80 ppm de circonio y 55 ppm de iones fosfato o 150 ppm de circonio y 100 ppm de iones fosfato y a continuación se aclaran con agua urbana.

El documento DE 10 2005 059314 A1 desvela un tratamiento de conversión para superficies de acero que se someten a barnizado electroforético por inmersión. La solución de conversión acuosa usada para esto tiene un valor de pH de 2,5 a 5 y contiene 10-500 ppm de Ti o Zr como hexafluorocomplejo. Además, la solución puede contener 10-500 ppm de fosfato y 50-500 ppm de ácido silícico con un tamaño de partícula medio de menos de 1 μm así como 10-1000 ppm de ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos y 500-2000 ppm de ácido nitrobenzenosulfónico.

El documento WO 03/100130 A desvela un procedimiento de conversión para superficies de acero que se someten a barnizado electroforético por inmersión. Las soluciones de conversión contienen fosfato, un compuesto de un metal del IV grupo secundario y un acelerante que puede estar seleccionado de ácido nitrobenzenosulfónico.

El documento US-A-4017335 desvela un método para el pretratamiento de fosfatación de superficies de hierro antes de una aplicación posterior de un revestimiento orgánico. Los concentrados para la aplicación en un procedente de este tipo pueden contener aparte de fosfato también fluoroácidos de los elementos Zr y Ti, un tensioactivo y un acelerador que puede ser ácido nitrobenzenosulfónico.

Sin embargo, del estado de la técnica para el pretratamiento pasivante con composiciones que contienen compuestos de circonio y/o titanio y fosfato no se puede obtener ninguna enseñanza que garantice a composiciones específicas de tales soluciones de pretratamiento una protección óptima contra la corrosión con una capacidad óptima de barnizado electroforético por inmersión de las capas de pasivación amorfas. En particular, para los fabricantes originales es de importancia económica un consumo de barniz comparativamente reducido con una buena envoltura de barniz y una resistencia a la corrosión igual de la pieza constructiva metálica revestida.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consiste en facilitar un tratamiento de conversión de piezas constructivas metálicas compuestas al menos en parte de hierro que proporcione, frente a los métodos de tratamiento que no forman capas conocidas por el estado de la técnica resultados al menos comparables o mejorados en relación con la protección contra la corrosión y el consumo de barniz electroforético, sin embargo sin tener que recurrir a las etapas de procedimiento complejas y que requieren energía de la fosfatación que forma capas. A este respecto, el procedimiento alternativo debe facilitar, por un lado, en el menor número posible de etapas de proceso fáciles de controlar, una superficie metálica protegida contra la corrosión, en particular una superficie de hierro y, por otro lado, tiene que poderse llevar a cabo en la medida de lo posible cuidando los recursos evitando sustancias residuales difíciles de tratar, por ejemplo, lodos de fosfato. Además, un procedimiento alternativo de este tipo debe garantizar el barnizado electroforético por inmersión posterior de la pieza constructiva metálica tratada, preferentemente en forma de un cuerpo hueco no cerrado, pretendiéndose con una envoltura óptima con barniz básicamente el menor consumo posible de barniz.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para el pretratamiento de protección contra la corrosión de piezas constructivas metálicas que presentan al menos parcialmente superficies metálicas de hierro, poniéndose en contacto la pieza constructiva con una solución de un tratamiento acuosa sin cromo que contiene

- (i) no menos de 50 ppm y no más de 1000 ppm de circonio y/o titanio en forma de sus fluorocomplejos,
 (ii) no menos de 10 ppm y no más de 1000 ppm de iones fosfato, no siendo la relación molar de circonio y/o titanio a iones fosfato mayor de 10:1 y no siendo menor de 1:1,
 (iii) menos de 50 ppm de oxoaniones de vanadio, tungsteno y/o molibdeno, así como
 (iv) no más de 1 ppm de polímeros orgánicos,

con un valor de pH de no menos de 3,5 y no más de 6,0, quedando descartados aquellos procedimientos en los que las chapas de acero se limpian en primer lugar con un limpiador alcalino, después de que se aclaran dos veces con agua urbana, entonces se tratan con un baño que con un valor de pH está compuesto de tal manera que aparte de 10 ppm de iones hierro están contenidos 80 ppm de circonio y 55 ppm de iones fosfato o 150 ppm de circonio y 100 ppm de iones fosfato, y se aclaran a continuación con agua urbana.

Preferentemente, a este respecto, la pieza constructiva metálica está compuesta por completo de hierro y/o una aleación de hierro con un contenido de más de 50 % en átomos de hierro o de superficies cuya parte de hierro es mayor del 50 % en átomos.

La solución de tratamiento no requiere de ningún tipo de adición de compuestos de cromo y, por tanto, por motivos ecológicos y para garantizar una elevada seguridad laboral, está libre de cromo. Sin embargo, no se puede descartar que lleguen del material del recipiente o de las superficies que se van a tratar, tales como, por ejemplo, aleaciones del acero, iones de cromo en una concentración reducida a la solución de pretratamiento. Sin embargo, en la práctica se espera que la concentración de cromo en la solución de tratamiento lista para su uso no sea mayor de aproximadamente 10 ppm, preferentemente no mayor de 1 ppm. Se puede ajustar de forma discrecional el valor de pH de la solución del tratamiento mediante la adición de ácido nítrico diluido o solución amoniacal en el intervalo indicado. De forma particularmente preferente, el valor de pH de la solución de tratamiento se encuentra, sin embargo, por debajo de 5,5, en particular por debajo de 5,0.

A través de la relación molar de circonio y/o titanio al fosfato que se encuentra en la solución de tratamiento se puede ajustar el rendimiento del pretratamiento en relación con la resistencia a la corrosión de las piezas constructivas tratadas y del comportamiento de envoltura en un barnizado electroforético por inmersión posterior. Sorprendentemente, resulta que tanto relaciones demasiado elevadas de circonio y/o titanio a fosfato que se encuentra en la solución de tratamiento como contenidos relativos demasiado bajos de circonio y/o titanio influyen claramente de forma negativa en el comportamiento de envoltura. Por lo tanto, se consigue un resultado óptimo, por tanto, una máxima de envoltura en la deposición de barniz, cuando se ajusta la relación molar de circonio y/o titanio a iones fosfato no menor de 1:1. En el caso de un aumento de la relación a favor del circonio y/o titanio a valores mayores de 10:1 evidentemente ya no se puede llevar a cabo de forma eficaz una pasivación con fosfato basado en circonio y/o titanio, ya que disminuye claramente la envoltura de la deposición posterior del barniz. Lo mismo se aplica también a las propiedades de protección contra la corrosión del pretratamiento que están particularmente marcadas en los intervalos precedentes indicados para las relaciones molares de circonio y/o titanio a iones fosfato.

El uso de compuestos de circonio proporciona en las diferentes formas de realización de la presente invención resultados técnicamente mejores que el uso de compuestos de titanio y, por lo tanto, se prefiere. Por ejemplo, se pueden emplear fluoroácidos complejos o sus sales.

En el procedimiento de acuerdo con la invención además se prefieren aquellas soluciones de tratamiento que contienen como componente (i) al menos 150 ppm, preferentemente al menos 200 ppm, pero no más de 350 ppm, preferentemente no más de 300 ppm de circonio en forma de un fluorocomplejo.

El contenido en fosfato de acuerdo con la invención de la solución de tratamiento es extremadamente reducido en comparación con los baños de fosfatación con cinc o hierro descritos en el estado de la técnica. Ya una concentración reducida de iones fosfato de al menos 10 ppm conduce, en interacción con los fluorocomplejos de circonio y/o titanio, la configuración de una capa amorfa delgada de fosfato de circonio y/o titanio y, por lo tanto, la pasivación deseada de la superficie de metal, en particular de la superficie de hierro. Así se produce una pasivación homogénea ya en caso de contenidos de fosfato de, preferentemente, 30 ppm, de forma particularmente preferente al menos 60 ppm. Por motivos de la rentabilidad del proceso y para evitar lodos de fosfato en el baño de tratamiento, sin embargo, el contenido de fosfato no debería superar los 1000 ppm y preferentemente no ascender a más de 180 ppm, de forma particularmente preferente a no más de 120 ppm de iones fosfato.

Sorprendentemente se muestran que los aceleradores conocidos de la fosfatación de cinc y hierro favorecen la configuración de una pasivación homogénea. Tales aceleradores representan oxidantes que cumplen en la fosfatación la tarea de un "captador de hidrógeno", al oxidar los mismos el hidrógeno se produce por el ataque del ácido sobre la superficie de metal directamente y, a este respecto, son reducidos ellos mismos. La evitación de una generación masiva de hidrógeno en la superficie del material facilita en la fosfatación formadora de capas la configuración de la capa de fosfato cristalina con varios micrómetros de espesor de capa. Lo mismo se aplica para la presencia de los aceleradores en la fosfatación con hierro no formadora de capas, en la que se generan espesores de capa de no sustancialmente más de un micrómetro. Evidentemente, los aceleradores conocidos en el estado de la técnica pueden respaldar incluso la configuración homogénea de una capa pasivada amorfa que comprende solo

pocos nanómetros a base de fosfato de circonio y/o titanio. No obstante, la actividad de los aceleradores en el baño de tratamiento se tiene ajustar sustancialmente menor de lo que es el caso, por ejemplo, en la fosfatación con cinc, de tal manera que se deben emplear oxidantes típicos en contenidos de no más de 1000 ppm, pero tiene que estar presente al menos un contenido de 10 ppm en la solución de tratamiento para favorecer la pasivación basada en circonio y/o titanio de la superficie de metal que contiene hierro. Son representantes típicos de los oxidantes iones clorato, iones nitrito, nitroguanidina, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, iones *m*-nitrobenzoato, *p*-nitrofenol, iones *m*-nitrobencenosulfonato, peróxido de hidrógeno en forma libre o unida, hidroxilamina en forma libre o unida, azúcares reductores. En particular con el *m*-nitrobencenosulfonato como acelerador se consiguen superar los 200 ppm para no desestabilizar la solución de tratamiento debido a procesos de aglomeración y sedimentación de los constituyentes en partículas. Preferentemente, los compuestos oxidicos de los elementos mencionados se emplean en forma de nanopartículas.

Resulta una mejora adicional de las propiedades de capa pasivada y de la adherencia a capas de barniz aplicadas posteriormente con la adición de compuestos insolubles en agua inorgánicos en partículas de los elementos silicio, aluminio, cinc, titanio, circonio, hierro, calcio y/o magnesio, ascendiendo el contenido en estos compuestos en la solución de tratamiento en relación con el elemento al menos a 10 ppm, pero no debiendo superar los 200 ppm para no desestabilizar la solución de tratamiento debido a procesos de aglomeración y sedimentación de los constituyentes en partículas. Preferentemente, los compuestos oxidicos de los elementos mencionados se emplean en forma de nanopartículas.

La solicitud de patente alemana DE 100 05 113 se basa en el conocimiento de que homo- o copolímeros de vinilpirrolidona presentan un efecto excelente de protección contra la corrosión. Asimismo, se añaden polímeros con funcionalidades hidroxilo y/o carboxilo muchas veces en cantidades considerables (> 1 g/l) a los baños de pasivación para actuar, incluidos en la capa pasivada inorgánica, como aglutinante con otros revestimientos orgánicos aplicados posteriormente. Sin embargo, la adición de otros polímeros aumenta considerablemente la complejidad del proceso, ya que dependiendo de la transferencia ("Drag Over") de los constituyentes poliméricos de la solución de pretratamiento al baño de barniz de inmersión se puede influir negativamente en la estabilidad del baño de barniz de inmersión o en la calidad del propio revestimiento de barniz. Ya que, por consiguiente, cualquier adición de polímero en la solución de tratamiento en un procedimiento con barnizado electroforético por inmersión posterior fuerza al menos una etapa de aclarado intensa directamente después del pretratamiento de acuerdo con la invención, el procedimiento de acuerdo con la invención para la reducción de la duración de aclarado y de la cantidad de agua de aclarado en relación con las relaciones molares de circonio y/o titanio a iones fosfato se debería ajustar de tal manera que se pueda prescindir por completo de una adición de polímero. Por tanto, la presente invención se refiere solo a aquellos procedimientos en los que cantidad de polímeros orgánicos en la solución del tratamiento no sea mayor de 1 ppm.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención no necesita aditivos inorgánicos adicionales seleccionados de oxoaniones de vanadio, tungsteno y/o molibdeno para generar una pasivación suficiente de la superficie de metal, en particular la superficie de hierro. En el caso del tratamiento de superficies de metal especiales, en particular aleaciones especiales de hierro, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden estar presentes cantidades reducidas de estos oxoaniones, en particular vanadatos y molibdatos, como constituyente adicional en la solución de tratamiento, para eliminar defectos en la capa de fosfato basada en circonio y/o titanio ya durante la pasivación. Por motivos de la rentabilidad del proceso, la parte de estos compuestos en la solución de tratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención en el relación con el respectivo elemento, sin embargo, es menor de 50 ppm, preferentemente menor de 10 ppm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento puede contener adicionalmente sustancias quelantes. Sorprendentemente se muestra que gracias a la presencia de sustancias quelantes, en particular aquellas a base de ácidos α -hidroxicarboxílicos, se estabiliza el índice de decapado en el baño de tratamiento con una duración de funcionamiento más larga de un baño, de tal manera que, de forma esencialmente independientemente del contenido de los iones de metal que llegan por el decapado inicial de la superficie de metal al baño, resultan aplicaciones de capa constantes de la capa fosfato basado en circonio y/o titanio. Además, gracias a la adición de las sustancias quelantes se puede minimizar claramente la formación de lodo compuesto de hidróxidos de metal difícilmente solubles. Preferentemente, las sustancias quelantes como adición a la solución de tratamiento al procedimiento de acuerdo con la invención están seleccionadas de ácidos α -hidroxicarboxílicos, seleccionadas de forma particularmente preferente de polihidroxiaácidos con no más de 8 átomos de carbono, prefiriéndose en particular ácido glucónico. El contenido en sustancias quelantes en la solución del tratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente al menos al 0,01 % en peso, de forma particularmente preferente al menos al 0,05 % en peso, pero preferentemente a no más del 2 % en peso, de forma particularmente preferente a no más del 1 % en peso.

La pieza constructiva metálica que se debe tratar en el procedimiento de acuerdo con la invención se libera dado el caso previamente en una etapa de limpieza de impurezas superficiales, en particular de aceites lubricantes y/o de protección contra la corrosión. Si se omite una limpieza de este tipo, no se puede conseguir en el procedimiento de acuerdo con la invención una pasivación configurada de forma homogénea a lo largo de toda la superficie de la pieza constructiva. Para ahorrar la etapa de limpieza antepuesta al pretratamiento de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento ácida del procedimiento de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al

menos una sustancia con actividad superficial, de tal manera que la limpieza eficaz de las superficies de metal de la pieza constructiva y su pasivación tiene lugar de forma conjunta. El empleo de sustancias con actividades superficiales en soluciones de pretratamiento pasivantes no es evidente y, por tanto, es sorprendente en el procedimiento de acuerdo con la invención. Así, por ejemplo, en presencia de tensioactivos no iónicos en baños de tratamiento sin fosfato de acuerdo con el documento DE 1933013 (Bonderite NT®), no se produce una pasivación suficiente de la superficie de metal. Como sustancias con actividad superficial se pueden usar básicamente todos los tensioactivos habituales, preferentemente tensioactivos no iónicos, que son estables en la solución de tratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención y que presentan una reducida concentración de formación de micelas crítica por debajo de 10^{-3} mol/l, preferentemente por debajo de 10^{-4} mol/l.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para el pretratamiento pasivante se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de baño de la solución de tratamiento de no más de 40 °C. Si la solución de pretratamiento contiene adicionalmente sustancias con actividad superficial, entonces la temperatura del baño para una limpieza suficiente de las superficies de metal de la pieza constructiva que se va a tratar asciende preferentemente al menos a 30 °C, no siendo necesarias, por un lado, temperaturas de baño mayores de 80 °C y teniendo, por otro lado, un efecto negativo sobre la eficiencia energética del procedimiento.

En el procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención se pueden poner en contacto las superficies de metal tanto mediante inmersión como pulverización con la solución de pretratamiento.

En otro aspecto, la presente invención comprende asimismo un procedimiento para el revestimiento de protección contra la corrosión de cuerpos huecos metálicos no cerrados que presentan al menos en parte superficies metálicas de hierro, siguiendo al procedimiento de acuerdo con la invención que se ha descrito anteriormente para el pretratamiento de protección contra la corrosión un barnizado electroforético por inmersión con o sin etapa de aclarado intercalada. Sorprendentemente, la pasivación con fosfato basada en circonio y/o titanio amorfa y extremadamente delgada resultante después del pretratamiento de acuerdo con la invención después del barnizado electroforético de inmersión muestra una resistencia a la corrosión y adherencia de barniz aceptables en comparación con capas de fosfato cristalinas aplicadas mediante barnizado electroforético por inmersión. El procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención en relación con la resistencia a la corrosión y la adherencia de barniz sobre hierro o acero, sin embargo, es al menos equivalente a procedimientos alternativos que configuran asimismo en una etapa de pretratamiento capas pasivadas amorfas, no obstante, a base de capas de conversión que contienen circonio oxídico (Bonderite NT®). Una ventaja decisiva del pretratamiento de acuerdo con la invención a tales procedimientos alternativos, sin embargo, es el menor consumo de barniz que resulta en el barnizado electroforético por inmersión con un comportamiento idéntico de envoltura.

Preferentemente, se deben revestir de acuerdo con la invención aquellos cuerpos huecos metálicos no cerrados compuestos al menos en parte de superficies de hierro en los que la relación de superficie de cubierta interna del cuerpo hueco no cerrado a la superficie de abertura del mismo no sea menor de 5 que, por tanto, por ejemplo, tengan al menos forma de cubo.

El comportamiento de envoltura, es decir, la deposición del barniz de inmersión en las superficies opuestas al contraelectrodo de la pieza constructiva o en las superficies internas del cuerpo hueco metálico que, a causa de su apantallamiento faradaico al comienzo de la posición prácticamente están libres de líneas de campo y, por tanto, sean accesibles únicamente a través de la creación de resistencia de la capa de barniz que se deposita para la formación de capa, se determina de forma decisiva mediante el pretratamiento pasivante de acuerdo con la invención y se puede usar, por tanto, asimismo como característica caracterizadora del pretratamiento de acuerdo con la invención o del revestimiento de acuerdo con la invención. Así, la delimitación específica del procedimiento del espesor de capa del barniz electroforético es decisiva para la envoltura del barniz, ya que con la misma cantidad de carga, pero menor espesor de capa de barniz limitado o máximo, se realiza de forma obligada una mejor envoltura. En este sentido, como característica del procedimiento de acuerdo con la invención, se puede indicar una limitación de espesor de capa específica como la relación de espesor de capa del barniz de electroinmersión sobre la superficie de cubierta externa de un cuerpo hueco revestido de acuerdo con la invención al espesor de capa de barniz de electroinmersión después de un barnizado electroforético por inmersión idéntico pero único sin pretratamiento previo en la superficie de cubierta externa idéntica de un cuerpo hueco tratado idénticamente, pero limpiado y desengrasado. Esto, de forma correspondiente a la presente invención, no debe ser mayor de 0,95, preferentemente no mayor de 0,9 y de forma particularmente no mayor de 0,8.

El procedimiento de acuerdo con la invención para el revestimiento de un cuerpo hueco metálico se puede llevar a cabo de tal manera que, entre las etapas del procedimiento del pretratamiento de acuerdo con la invención y la etapa de procedimiento del barnizado electroforético por inmersión, se realice una etapa de aclarado, preferentemente con agua desionizada o agua urbana.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención, no se realiza después del pretratamiento de acuerdo con la invención y antes de la etapa de procedimiento del barnizado electroforético por inmersión ningún secado del cuerpo metálico.

Asimismo, son objeto de la presente invención las piezas constructivas metálicas tratadas directamente con el procedimiento de acuerdo con la invención para el pretratamiento y revestimiento y los cuerpos huecos metálicos no cerrados, presentando las piezas constructivas metálicas y cuerpos huecos que se deben tratar al menos en parte superficies metálicas de hierro.

Además, la presente invención comprende el uso de una pieza constructiva metálica, cuya superficie total que está compuesta al menos en parte de superficies metálicas de hierro, de forma correspondiente con el procedimiento de acuerdo con la invención se ha pretratado con la solución del tratamiento acuosa sin cromo para la aplicación de otros revestimientos de protección contra la corrosión y/o sistemas de barniz orgánicos.

Asimismo, la presente invención comprende el uso de un cuerpo hueco metálico no cerrado, cuya superficie total, que está compuesta al menos en parte de superficies metálicas de hierro, de forma correspondiente con el procedimiento de acuerdo con la invención se ha pretratado en primer lugar con la solución de tratamiento acuosa sin cromo y a continuación se ha sometido a barnizado electroforético por inmersión con o sin etapa de aclarado intercalada para la fabricación de radiadores.

Ejemplos de realización:

A continuación, se mencionan ejemplos de realización de acuerdo con la invención y ejemplos comparativos para el pretratamiento de chapas de acero (CRS: Cold Rolled Steel) incluyendo su posterior barnizado electroforético por inmersión.

Ejemplo comparativo "limpieza alcalina":

Se tratan chapas de CRS en el procedimiento de inmersión durante 5 min a 50 °C en una solución acuosa compuesta del 3 % en peso de Ridoline 1562® y el 0,3 % en peso de Ridosol 1270® con agitación de la solución de limpieza.

Ejemplo comparativo "Bonderite NT-1®":

Se limpian chapas de CRS en primer lugar en el procedimiento de inmersión de acuerdo con el ejemplo comparativo "limpieza alcalina", después de lo cual se aclara la chapa limpiada durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). A continuación, se realiza en el procedimiento de inmersión durante 1 min a 20 °C el tratamiento con Bonderite NT-1® (empresa Henkel KGaA) con una solución acuosa que contiene circonio pero sin fosfato. Después de esto, se aclara la chapa pretratada de este modo durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Ejemplo comparativo "fosfatado con Zn":

Se limpian chapas de CRS en primer lugar en el procedimiento de inmersión de acuerdo con el ejemplo comparativo "limpieza alcalina", después de lo cual se aclara la chapa limpiada durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). A continuación, se realiza en el procedimiento de inmersión el tratamiento con el producto comercial Granodine 958® (empresa Henkel KGaA) de forma correspondiente a las instrucciones de uso. Este tratamiento incluye una etapa de activación antes de la fosfatación en sí. Después de esto, se aclara la chapa pretratada de este modo durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Ejemplo de acuerdo con la invención "fosfatado con Zr":

Se limpian chapas de CRS en primer lugar en el procedimiento de inmersión de acuerdo con el ejemplo comparativo "limpieza alcalina", después de lo cual se aclara la chapa limpiada durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). A continuación, se realiza en el procedimiento de pulverizado el tratamiento con una solución acuosa de acuerdo con la invención compuesta de

300 ppm	Zr como H_2ZrF_6
100 ppm	PO_4 como H_3PO_4
100 ppm	<i>m</i> -nitrobenzenosulfonato de sodio (m-NBS) y
3000 ppm	Ridosol 2000® (limpiador de la empresa Henkel KGaA)

durante 2 min a 50 °C, ajustándose el valor de pH con solución amoniacal a pH 4,5. Después de esto, se aclara la chapa pretratada de este modo durante 1 min bajo agua corriente completamente desalinizada ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Después, todas las chapas pretratadas se revisten con un barniz de inmersión catódico Cathogard 500 de la empresa BASF y se calcinan durante 30 min a 180 °C. Se establece el espesor medio de capa de barniz mediante el aparato de medición de espesor de capa PosiTector 6000 (DeFelsko Ltd., Canadá) mediante medición múltiple en diferentes puntos en el lado de la chapa dirigido hacia el ánodo. Para la determinación del espesor de capa de

barniz de la chapa de acero “fosfatada con Zn”, se determina antes del barnizado electroforético por inmersión al menos el espesor de capa de la capa de fosfato de cinc con ayuda del PosiTector 6000 mediante medición múltiple y se resta del espesor de capa establecido después del barnizado.

- 5 De la Tabla 1 resulta que el pretratamiento de acuerdo con la invención frente a los pretratamientos “no formadores de capa” con duración idéntica de barnizado electroforético por inmersión poseen el menor espesor de capa. Únicamente la chapa de CRS fosfatada con formación de capas presenta después del barnizado electroforético por inmersión todavía un menor espesor de capa de barniz.
- 10 Estos datos experimentales evidencian que, a través del pretratamiento de acuerdo con la invención, se consigue un menor consumo de barniz y, con ello, automáticamente también una envoltura mejorada en comparación con procedimientos de pasivación no formadores de capa del estado de la técnica.

Tabla 1																
Espesor de capa del barnizado electroforético y rendimiento de carga del barnizado electroforético por inmersión dependiendo del tipo de pretratamiento																
Pretratamiento	Limpieza alcalina				Fosfatado Zr				Fosfatado Zn				Bonderite NT-1®			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Chapas individuales (CRS)	102	102	102	102	91	91	90	90	86	86	85	85	95	95	95	95
¹ Cantidad de carga / As	102	102	102	102	91	91	90	90	86	86	85	85	95	95	95	95
Cantidad de carga media / As	102				90,5				85,5				95			
² Espesor de capa / µm	29,7	29,4	29,0	29,5	26,2	26,8	26,1	25,7	24,6	25,3	25,0	24,7	27,8	26,9	28,3	26,6
Espesor de capa medio / µm	29,4				26,2				24,9				27,4			
Rendimiento de carga medio / µm (As) ⁻¹	0,288				0,290				0,291				0,288			
¹ Cantidad de carga después de una duración de barnizado electroforético por inmersión de 2 min con una tensión continua aplicada de 240 V																
² Determinación del espesor de capa del barniz electroforético de la chapa fosfatada con Zn a través de la formación de diferencia de los espesores de chapa medidos después del pretratamiento y después del barnizado electroforético por inmersión.																

La resistencia a la corrosión de las chapas pretratadas de forma correspondiente con una formulación de acuerdo con el anterior ejemplo ("fosfatado con Zr"), pero con una parte variable de circonio, fosfato y *m*-nitrobencenosulfonato de sodio y sometidas a barnizado electroforético por inmersión de acuerdo con los anteriores ejemplos está reproducida la Figura 1. La infiltración corrosiva en la fisura medida después de una salida de almacén de las chapas de CRS revestidas de este modo a lo largo del tiempo de 504 h de acuerdo el ensayo de niebla de pulverización salina (DIN 50021 SS) demuestra que, para las soluciones del pretratamiento para las que existen una relación molar de circonio fosfato de 1:1 a 10:1, se consigue una resistencia óptima a la corrosión. Por tanto, los valores de infiltración son comparables e incluso mejores que aquellos que se ajustan con infiltración corrosiva después de una fosfatación con hierro tras 504 h y que se encuentra típicamente en 1,5 mm y no son sustancialmente mayores que después del tratamiento con Bonderite NT-1[®] que proporciona valores de infiltración de 0,9 mm.

De forma análoga, se puede comprobar que el comportamiento de envoltura es óptimo asimismo para chapas de CRS que se han pretratado con composiciones con las correspondientes relaciones molares de acuerdo con la invención (Figura 2). A este respecto, la envoltura se mide varias veces en el lado de la chapa opuesto al ánodo en diferentes puntos y se promedia.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento de protección contra la corrosión de componentes metálicos que presentan al menos en parte superficies metálicas de hierro, caracterizado por que se pone en contacto la pieza constructiva con una solución de tratamiento acuosa sin cromo que contiene
 - (i) no menos de 50 ppm y no más de 1000 ppm de circonio y/o titanio en forma de sus fluorocomplejos,
 - (ii) no menos de 10 ppm y no más de 1000 ppm de iones fosfato, no siendo la relación molar de circonio y/o titanio a iones fosfato mayor de 10:1 y no siendo menor de 1:1,
 - (iii) menos de 50 ppm de oxoaniones de vanadio, tungsteno y/o molibdeno, así como
 - (iv) no más de 1 ppm de polímeros orgánicos,con un valor de pH de no menos de 3,5 y no mayor de 6,0, quedando descartados aquellos procedimientos en los que las chapas de acero se limpian en primer lugar con un limpiador alcalino, después se aclaran dos veces con agua urbana, entonces se tratan con un baño que está compuesto con un valor de pH de 5 de tal manera que, aparte de 10 ppm de iones hierro, están contenidas 80 ppm de circonio y 55 ppm de iones fosfato o 150 ppm de circonio y 100 ppm de iones fosfato, y se aclaran a continuación con agua urbana.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de tratamiento contiene como acelerador (iii) ácido nitrobenzenosulfónico con un contenido de no menos 20 ppm, preferentemente no menos de 50 ppm y no más de 500 ppm, preferentemente no más de 300 ppm.
3. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución de tratamiento como componente (i) contiene preferentemente al menos 150 ppm, de forma particularmente preferente al menos 200 ppm, pero preferentemente no más de 350 ppm, de forma particularmente preferente no más de 300 ppm de circonio en forma de un fluorocomplejo.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución de tratamiento contiene preferentemente al menos 30 ppm, de forma particularmente preferente al menos 60 ppm, pero preferentemente no más de 180 ppm, de forma particularmente preferente no más de 120 ppm de iones fosfato.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución de tratamiento contiene adicionalmente compuestos inorgánicos en nanopartículas de los elementos silicio, aluminio, cinc, titanio, circonio, hierro, calcio y/o magnesio, ascendiendo el contenido en estos compuestos en la solución de tratamiento en relación con el elemento al menos a 10 ppm, pero no superando 200 ppm.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución de tratamiento contiene adicionalmente sustancias quelantes seleccionadas de ácidos α -hidroxicarboxílicos, seleccionados preferentemente de polihidroxiácidos con no más de 8 átomos de carbono y de forma particularmente preferente ácido glucónico.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido en ácidos α -hidroxicarboxílicos en la solución tratamiento asciende al menos al 0,01 % en peso, preferentemente al menos al 0,05 % en peso, pero no a más del 2 % en peso, preferentemente no a más del 1 % en peso.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución de tratamiento contiene adicionalmente al menos una sustancia con actividad superficial.
9. Procedimiento para el revestimiento de protección contra la corrosión de cuerpos huecos metálicos no cerrados que presentan al menos parcialmente superficies metálicas de hierro, caracterizado por que el cuerpo hueco en primer lugar
 - (A) se pone en contacto con una solución de tratamiento acuosa sin cromo que contiene
 - (i) no menos de 50 ppm y no más de 1000 ppm de circonio y/o titanio en forma de sus fluorocomplejos,
 - (ii) no menos de 10 ppm y no más de 1000 ppm de iones fosfato, no siendo la relación molar de circonio y/o titanio a iones fosfato mayor de 10:1 y no siendo menor de 1:1,
 - (iii) menos de 50 ppm de oxoaniones de vanadio, tungsteno y/o molibdeno, así como
 - (iv) no más de 1 ppm de polímeros orgánicos,con un valor de pH de no menos de 3,5 y no más de 6,0; y a continuación
 - (B) se somete a barnizado electroforético por inmersión con o sin etapa de aclarado intercalada.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la relación de superficie de cubierta interna del cuerpo hueco no cerrado a la superficie de abertura del mismo no es menor de 5.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por que después del pretratamiento (A) y antes de la etapa de procedimiento (B) del barnizado electroforético por inmersión no se produce ningún secado del cuerpo hueco metálico.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la relación del espesor de capa del barniz electroforético por inmersión sobre la superficie cubierta externa de un cuerpo hueco revestido de acuerdo con las etapas de procedimiento (A) y (B) al espesor de capa del barniz electroforético por inmersión después del barnizado electroforético por inmersión idéntico, pero único, de acuerdo con la etapa de procedimiento (B) en la superficie de cubierta externa idéntica de un cuerpo hueco idéntico no tratado, pero limpiado y desengrasado, no es mayor de 0,95, preferentemente no mayor de 0,9 y de forma particularmente preferente no mayor de 0,8.
- 15 13. Cuerpo hueco metálico no cerrado que presenta al menos parcialmente superficies metálicas de hierro, caracterizado por que se ha revestido de acuerdo con un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 12.
- 20 14. Uso de un cuerpo hueco metálico no cerrado de acuerdo con la reivindicación 13 para la fabricación de radiadores.



