(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 624 195**

(51) Int. CI.:

C23C 22/00 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/60 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23G 1/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/EP2013/053522**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124400**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13705479 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2817434**

(54) Título: **Pretratamiento de superficies de zinc previo a una pasivación**

(30) Prioridad:

24.02.2012 EP 12156863

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ARNOLD, ANDREAS;
WOLPERS, MICHAEL;
ROTH, MARCEL y
SUNDERMEIER, UTA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 superficies de zinc previo a una pasivación

La presente invención se refiere a un pretratamiento mediante química húmeda de superficies de zinc antes de aplicar un recubrimiento anticorrosivo. El pretratamiento por química húmeda provoca la deposición de una capa delgada inorgánica la cual se compone esencialmente de hierro metálico y/o en forma de óxido. Una capa de recubrimiento aplicada sobre hierro, en lo sucesivo llamada ferrización, produce un mejoramiento de la protección anticorrosiva que puede lograrse en los recubrimientos de conversión mediante química húmeda sobre superficies de zinc, lo cual se conoce en el estado de la técnica. Además, la ferrización provoca tanto una disminución de la corrosión por contacto de componentes metálicos unidos que tienen superficies de zinc y de hierro, como también una disminución de la infiltración corrosiva de la pintura en los bordes cortados del fleje de acero galvanizado con zinc que tiene una estructura de capa de pintura. La invención se refiere principalmente a una composición alcalina para ferrización la cual contiene una fuente de iones de hierro, un agente reductor a base de oxoácidos de los elementos nitrógeno y fósforo, así como ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles con un grupo amino en posición α, β, o γ respecto al grupo ácido, y/o sus sales hidrosolubles.

En la industria del acero se fabrica una gran cantidad de materiales de acero que tienen un acabado especial en su superficie, en cuyo caso existe gran demanda de realizaciones con acabado especial en la superficie para garantizar una protección de la más alta duración frente a la corrosión. Para la fabricación de productos, por ejemplo carrocerías de automóviles, se tratan adicionalmente principalmente productos de chapa delgada hechos de diferentes materiales metálicos y que tienen diferentes modificaciones especiales en la superficie. Para la manufactura de los productos se recortan flejes de acero con superficie refinada, se transforman y se unen con otros componentes por medio de procedimientos de soldadura o adhesivos. En estos productos, por lo tanto, se presentan implementadas las combinaciones más diversas de materiales metálicos de base y de superficie. Este tipo de manufactura es típico en gran medida para la construcción de carrocerías en la industria de automóviles y con frecuencia se denomina técnica de construcción de múltiples metales. En la construcción de carrocerías principalmente se tratan flejes de acero galvanizado con zinc y se unen por ejemplo con flejes de acero no galvanizado con zinc y/o flejes de aluminio. De esta manera, mediante soldadura de punto se unen entre sí carrocerías de automóviles hechas de una gran cantidad de partes en forma de chapas.

Los revestimientos metálicos de zinc que se aplican sobre el fleje de acero de modo electrolítico o mediante el procedimiento de inmersión en fusión imparten un efecto protector catódico que previene efectivamente una disolución activa del material del núcleo más noble como resultado de lesiones causadas mecánicamente al revestimiento de zinc. Sin embargo, existe un interés económico en minimizar la tasa total de corrosión con el fin de mantener íntegramente el efecto protector catódico del revestimiento de metal menos noble de la manera más duradera posible. Para este propósito, el fabricante de flejes de acero o el fabricante de automóviles, antes de pintar en el taller de pintura de la línea de manufactura de las carrocerías, aplica capas de pasivación que son de naturaleza puramente inorgánica o mixta orgánica-inorgánica, y/o se aplican imprimadores orgánicos como capa de barrera para una minimización adicional de la corrosión que además sirven como sustrato de adhesión de pintura para pintar más tarde la cubierta del producto.

A partir de la variedad de combinaciones, habituales hoy en día, de materiales metálicos de flejes en un producto y del uso predominante de flejes de acero con superficie refinada, en los procedimientos de manufactura descritos se produce la corrosión de los bordes de corte y corrosión bimetálica como fenómenos particulares de corrosión. En los bordes de corte y en las lesiones que aparecen por el tratamiento y otros efectos en el recubrimiento de zinc, el acoplamiento galvánico entre el material de núcleo y el revestimiento metálico provoca una disolución local del material de revestimiento que a su vez puede tener como consecuencia la infiltración corrosiva de las capas orgánicas de barrera en estos sitios. El fenómeno de deslaminación de la pintura o de "blistering" (formación de ampollas), se observa por lo tanto especialmente en los bordes de corte de la chapa. Lo mismo aplica en teoría para los sitios de un componente en los cuales los diferentes materiales metálicos están unidos entre sí por medio de técnicas de unión y la corrección metálica es la consecuencia. La activación local de un "defecto" de este tipo (borde de corte, lesión en el revestimiento metálico, sitios de soldadura de punto) y de esta manera la deslaminación corrosiva basada en estos "defectos" es tanto más pronunciada cuanto mayor sea la diferencia de potencial eléctrico entre los metales que están en contacto directo. Por consiguiente, un fleje de acero con revestimiento de zinc que tiene aleación con metales nobles, por ejemplo revestimientos de zinc con aleación de hierro (acero recocido de modo galvánico) ofrece buenos resultados respecto de la deslaminación en los bordes de corte. Una tendencia creciente entre los productores de flejes de acero es integrar a la planta de flejes, además del terminado de superficies con revestimientos metálicos, la aplicación de capas protectoras inorgánicas y/u orgánicas, principalmente la aplicación de imprimadores orgánicos. A este respecto, en la industria de procesamiento adicional existe un gran interés económico en obtener tales flejes de acero con la superficie refinada, cuya predisposición a la corrosión de los bordes de corte y de tipo bimetálico es sólo poco pronunciada de modo que incluso después del terminado de los productos, el cual comprende el troquelado, el corte, la modificación y/o la unión de los flejes de acero, y seguido de la creación de una estructura de placas de pintura pueda garantizarse además una buena protección anticorrosiva y una buena adherencia de la pintura. Igualmente, en la industria procesadora existe la necesidad de someter a las superficies de los productos compuestos por diferentes materiales metálicos de flejes a

un pretratamiento tal que se nivele la deslaminación preferida de las capas aplicadas posteriormente en los bordes de corte y contactos bimetálicos.

En el estado de la técnica se describen diferentes pre-tratamientos que tratan el problema de protección de los bordes. Como estrategia esencial en este caso se persigue el mejoramiento de la adhesión de la pintura a la capa orgánica de barrera sobre el fleje de acero con superficie refinada. A manera de ejemplo, la publicación para información de solicitud de patente alemana DE 197 33 972 A1 enseña un procedimiento para el pretratamiento para pasivación alcalina de superficies de flejes de acero galvanizado con zinc y galvanizado con aleaciones de zinc en las plantas de producción de flejes. Aquí, el fleje de acero con superficie refinada se pone en contacto con un agente alcalino de tratamiento que contiene iones de magnesio, iones de hierro (III) así como un formador de complejos. La superficie de zinc se somete a pasivación con la formación de la capa anticorrosiva al valor predeterminado de pH por encima de 9,5. De acuerdo con la enseñanza del documento DE19733972, una superficie pasivada de esta manera ofrece ya una adherencia de la pintura que es comparable con procedimientos que incluyen níquel y cobalto. A este pre-tratamiento para el mejoramiento de la capa anticorrosiva pueden seguir otros pasos de tratamiento, como una pasivación posterior libre de cromo, antes de aplicar el sistema de pintura.

Igualmente, el documento DE 10 2010 001 686 A1 discute la pasivación de superficies galvanizadas con zinc de acero usando composiciones alcalinas que contienen iones de hierro (III), iones de fosfato y uno o varios formadores de complejos con el fin de preparar superficies de zinc para una pasivación ácida subsiguiente y una estructura de capas de pintura. La pasivación alcalina sirve en este caso principalmente para mejorar la protección anticorrosiva de recubrimientos de conversión libres de cromo. El objetivo aquí es lograr una base de adhesión de pintura anticorrosiva comparable con la fosfatación de zinc, con una etapa de limpieza que causa la pasivación alcalina y con una pasivación ácida subsiguiente.

En contraste, el documento DE 10 2007 021 364 A1 persigue adicionalmente el objetivo de realizar por medio de deposición de cationes metálicos electro-positivos, sin corriente externa, una capa de recubrimiento metálica delgada sobre superficies de acero galvanizadas con zinc la cual, junto con una pasivación siguiente debe proporcionar una corrosión ostensiblemente disminuida en los bordes de corte y en los contactos bimetálicos de flejes de acero con superficies refinadas que han sido cortados y unidos. Allí se propone principalmente la ferrización y el estañado de flejes de acero galvanizados con zinc y galvanizados con aleaciones de zinc para mejorar la protección de los bordes. Para la ferrización se emplean preferiblemente composiciones ácidas que contienen iones de hierro, un formador de complejos con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno y ácido fosfínico como agente de reducción. El documento FR 2 352 070 A1 divulga un procedimiento y una composición acuosa alcalina para el pretratamiento de superficies de zinc o de aleaciones con zinc, en cuyo caso primero se limpia o se desengrasa la superficie con un limpiador alcalino, luego se pone en contacto con una solución alcalina acuosa y a continuación se somete a un pretratamiento con solución ácida acuosa. La solución de pretratamiento alcalina acuosa contiene al menos uno o varios guiones de un metal seleccionado de hierro, níquel, cobalto, titanio, antimonio, cromo, manganeso, un formador orgánico de quelato y otros agentes auxiliares.

El documento US 3 444 007 A divulga un procedimiento y una composición alcalina acuosa para el pretratamiento de zinc o de aleaciones de zinc, y la superficie se pone en contacto con una solución alcalina acuosa y a continuación se somete a una solución de ácido crómico. La solución alcalina acuosa contiene iones de hierro y iones de cobalto y un formador orgánico de quelato.

El documento DE 10 2007 021364 A1 divulga, por lo contrario, composiciones principalmente ácidas acuosas en un procedimiento para el pretratamiento de metalizado de superficies de acero, galvanizadas con zinc o galvanizadas con aleación de zinc, a base de iones de hierro (II) que contienen en dado caso adicionalmente un acelerante a base de compuestos con efecto reductor de los elementos nitrógeno o fósforo.

El objetivo de la presente invención es desarrollar adicionalmente la ferrización de componentes metálicos que tienen superficies de zinc a tal efecto que en la interacción con los subsiguientes recubrimientos de conversión mediante química húmeda resulte una protección anticorrosiva y una base de adhesión de pintura mejoradas sobre las superficies de zinc; principalmente debe mejorarse la protección de los bordes en los bordes de corte de las superficies de acero galvanizadas con zinc.

De manera sorprendente ha sido posible demostrar que al usar ácidos carboxílicos orgánicos con un grupo amino en posición α, β, o γ con respecto al grupo ácido y/o sales hidrosolubles de los mismos en composiciones alcalinas para la ferrización sobre superficies de zinc se producen capas delgadas de recubrimiento que son extremadamente homogéneas y se componen esencialmente de hierro metálico y/o en forma de óxidos ("ferrización"), las cuales en interacción con un subsiguiente tratamiento de conversión mediante química húmeda proporcionan una protección anticorrosiva mejorada, principalmente en los bordes de corte de las superficies de acero galvanizadas con zinc y una excelente base de adhesión de pintura.

La presente invención se refiere, por lo tanto, en un primer aspecto a una composición alcalina para el pretratamiento de componentes metálicos que presentan superficies de zinc, con un valor de pH de al menos 8,5, la cual contiene

a) al menos 0,01 g/l de iones de hierro,

b) uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo amino en posición α, β, o γ respecto del grupo ácido, así como sus sales hidrosolubles,

c) uno o varios oxoácidos de fósforo o nitrógeno así como sus sales hidrosolubles, y al menos un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno se encuentra presente en un estado de oxidación medio, y

d) uno o varios ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo y no son ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b), así como sus sales hidrosolubles.

Hidrosolubilidad en el contexto de la presente invención significa que la solubilidad del compuesto a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar en agua desionizada con una conductividad de menos de 1μScm^{-1} es de más de 1 g/l.

Estado de oxidación de acuerdo con la invención se denomina la carga hipotética de un átomo que resulta de aquella cantidad de electrones del átomo en comparación con su número de carga de núcleo, la cual tiene hipotéticamente el átomo correspondiente si los electrones son concedidos con base en la electronegatividad de los elementos que forman la molécula o la sal; el elemento con la electronegatividad más alta trae sobre si todos los electrones que comparte con los elementos de electronegatividad más baja, mientras que los electrones que se comparten por elementos idénticos son concedidos respectivamente a la mitad de uno y a la otra mitad del otro átomo.

De acuerdo con la invención se consideran superficies de zinc, además de las superficies del zinc metálico, también superficies de acero galvanizado con zinc y acero galvanizado con aleaciones de zinc, si el recubrimiento de zinc es de al menos 5 g/m^2 respecto del elemento zinc y la fracción de zinc en el recubrimiento de zinc sobre el acero es de al menos 40 % at.

Como fuente de iones de hierro disueltos en agua se consideran todos los compuestos que liberan iones de hierro en agua. De preferencia pueden servir una o varias sales hidrosolubles de hierro bivalente o trivalente en una composición según la invención como fuente de iones de hierro disueltos en agua, en cuyo caso se prefiere el empleo de sales hidrosolubles de iones de hierro bivalentes, como por ejemplo nitrato de hierro (II) o sulfato de hierro (II). Compuestos hidrosolubles particularmente adecuados son las sales correspondientes de los ácidos α-hidroxicarboxílicos que no tienen más de 8 átomos de carbono, que a su vez se seleccionan preferiblemente de sales del ácido polihidroximonocarboxílico, ácido polihidroxidicarboxílico, respectivamente con al menos 4 átomos de carbono, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido láctico y/o ácido α-hidroxibutírico.

Para una cinética suficientemente rápida de la ferrización desde solución acuosa se prefieren aquellas composiciones de la invención en las cuales se encuentran contenidos al menos 0,1 g/l, de preferencia al menos 1 g/l, de modo particularmente preferido al menos 2 g/l, de los iones de hierro disueltos en fase acuosa. Básicamente, las cantidades adicionales de iones de hierro disueltos provocan primero un incremento adicional de la cinética de deposición de modo que otra cantidad mínima de iones de hierro en la composición de la invención es oportuna dependiendo de la duración de aplicación requerida por la ingeniería del procedimiento. Si la ferrización tiene que realizarse dentro de unos pocos segundos por razones de la ingeniería del procedimiento, como es el caso por ejemplo en el pretratamiento de flejes de acero galvanizados con zinc en una planta de recubrimiento de flejes, entonces la composición contiene preferiblemente al menos 3 g/l de iones de hierro. El límite superior para la cantidad de iones de hierro se determina de manera predominante por la estabilidad de la composición y para una composición de la invención se encuentra preferiblemente en 50 g/l. Las indicaciones de cantidad respecto de los iones de hierro en una composición de la invención se refieren obviamente a la cantidad de iones de hierro disponibles para la ferrización y por consiguiente a la cantidad de los iones de hierro disueltos en la fase acuosa, por ejemplo en forma hidratada y/o compleja. Los iones de hierro que están en una forma que no está disponible para la ferrización, es decir por ejemplo enlazados en sales de hierro no disueltas, no contribuyen a la fracción de iones de hierro en la composición de la invención.

En una composición preferida según la invención, la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos acuosos según el componente b) y sus sales hidrosolubles no es mayor que 2:1. Por encima de esta proporción molar se disminuye ya marcadamente el efecto acelerante de los ácidos carboxílicos orgánicos, según el componente b), sobre la ferrización. Particularmente se prefieren, por lo tanto, composiciones según la invención en las cuales la relación molar previamente mencionada no es mayor que 1:1. A la inversa, una disminución de la relación molar previamente mencionada por debajo de 1:12 a una cantidad constante de iones de hierro, es decir un

incremento adicional de la fracción del componente b), no produce una aceleración adicional apreciable en la ferrización de superficies de zinc. Por lo tanto, se prefieren aquellas composiciones según la invención en las cuales la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b) y sus sales hidrosolubles, es de al menos 1 : 12, preferiblemente de al menos 1 : 8.

Además se ha establecido que determinados ácidos carboxílicos orgánicos y/o sales de acuerdo con el componente b) en composiciones de la invención son particularmente adecuados para generar recubrimientos de capas uniformes y suficientes de hierro sobre superficies de zinc en un intervalo de tiempo típico para el pretratamiento con química húmeda. De esta manera, de acuerdo con la invención se prefieren aquellas composiciones en las cuales los ácidos carboxílicos orgánicos y/o sus sales de acuerdo con el componente b) se seleccionan de α-aminoácidos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles, principalmente de α-aminoácidos y sus sales hidrosolubles que además de los grupos amino y carboxilo presentan sucesivamente grupos hidroxilo y/o carboxamida, en cuyo caso los α-aminoácidos comprenden preferiblemente no más de 7 átomos de carbono. En una forma preferida de realización, una composición según la invención contiene en calidad de componente d) lisina, serina, treonina, alanina, glicina, ácido aspártico, ácido glutámico, glutamina y/o sus sales hidrosolubles; de modo particularmente preferible lisina, glicina, ácido glutámico, glutamina y/o sus sales hidrosolubles; de modo principalmente preferido glicina y/o sus sales hidrosolubles.

En este contexto, de acuerdo con la invención se prefiere una composición alcalina para el pretratamiento de superficies metálicas que presentan superficies de zinc para la cual la fracción de glicina y/o sus sales hidrosolubles, de ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles de acuerdo con el componente b) y/o sus sales hidrosolubles es de al menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 80 % en peso, de modo principalmente preferido de al menos 90 % en peso.

Los oxoácidos de fósforo o nitrógeno de acuerdo con el componente c) de la composición según la invención tienen propiedades reductoras y causan de esta manera una ferrización rápida y homogénea de la superficie de zinc puesta en contacto con la composición según la invención. En este caso, para la ferrización se emplean preferiblemente aquellas composiciones de la invención que contienen al menos un oxoácido de fósforo con al menos un átomo de fósforo en un estado de oxidación medio, así como sus sales hidrosolubles en calidad de componente c).

En una composición preferida de acuerdo con la invención, la relación molar entre iones de hierro y oxoácidos de fósforo o nitrógeno según el componente c) y sus sales hidrosolubles, por razones económicas, es de al menos 1 : 10, de preferencia de al menos 1 : 6. Por otra parte, la fracción relativa de estos compuestos de acuerdo con el componente c) para una ferrización suficiente de la superficie de zinc debe ser suficientemente grande. De preferencia, por lo tanto, la relación molar previamente mencionada en una composición de la invención no es de más de 3 : 1, de modo particularmente preferido no mayor que 2 : 1. En este caso se prefiere además si la fracción de oxoácidos de fósforo en una composición de la invención respecto de la fracción total de los componentes c) es de al menos 50 % molar, de modo particularmente preferido de al menos 80 % molar.

Para incrementar la tasa de deposición, los compuestos según el componente c) de una composición de la invención se seleccionan de ácido hiponitroso, ácido hiponítrico, ácido nitroso, ácido hipo fosfórico, ácido hipodifosfónico, ácido fosfórico (III, V), ácido fosfónico, ácido difosfónico y ácido fosfínico así como sus sales hidrosolubles; particularmente se prefieren el ácido fosfínico y sus sales hidrosolubles.

Para una estabilidad suficiente de la composición según la invención que contiene iones de hierro, además es necesario emplear determinados formadores de complejos con el fin de suprimir la precipitación de hidróxido de hierro y mantener íntegramente el contenido más alto posible de iones de hierro en la fase acuosa en forma hidratada y/o compleja.

La composición de la invención contiene por lo tanto en calidad de componente d) adicional uno o varios de tales formadores de complejos que se seleccionan de ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles que tienen al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo y no son ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b), así como de sus sales hidrosolubles. Los ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles según el componente d) poseen además de preferencia no más de 8 átomos de carbono y principalmente se seleccionan de ácidos polihidroximonocarboxílicos y/o ácidos polihidroxidicarboxílicos respectivamente con al menos 4 átomos de carbono, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido láctico y/o ácido α-hidroxibutírico, así como de sus sales hidrosolubles; de modo muy particularmente preferido se seleccionan de ácido láctico y/o ácido 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanoico así como de sus sales hidrosolubles.

Una formulación particularmente efectiva de la composición según la invención con los formadores de complejos previamente mencionados según el componente d) presenta una proporción molar de iones de hierro a ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de al menos 1 : 4, de preferencia de al menos 1 : 3, aunque no más de 2 : 1, de preferencia no más de 1 : 1.

Además, en una composición según la invención como componente e) opcional pueden emplearse acelerantes reductores que son conocidos del estado de la técnica por parte del especialista en la fosfatación. Estos incluyen hidrazina, hidroxilamina, nitroguanidina, N-metilmorfolin-N-óxido, glucoheptonato, ácido ascórbico y azúcares reductores.

El valor de pH de la composición alcalina de la invención preferiblemente no es de más de 11,0, de modo particularmente preferido de no más de 10,5, de modo principalmente preferido de no más de 10,0.

Las composiciones de la invención pueden contener además compuestos tensioactivos, de preferencia tensioactivos no iónicos con el fin de causar una purificación adicional y una activación de las superficies metálicas de tal modo que adicionalmente se beneficia una ferrización homogénea sobre la superficie de zinc. Los tensioactivos no iónicos se seleccionan en este caso de preferencia de uno o de varios alcoholes grasos de C10-C18, etoxilados y/o propoxilados, en total con al menos dos aunque no más de 12 grupos alcoxi, de modo particularmente preferido grupos etoxi y/o propoxi que pueden presentarse parcialmente cerrados en sus grupos extremos con un residuo de alquilo, de modo particularmente preferido con un residuo metilo, etilo, propilo, butilo. La fracción de tensioactivos no iónicos en una composición de la invención para una purificación suficiente y activación de las superficies metálicas es preferiblemente de al menos 0,01 g/l, de modo particularmente preferido de al menos 0,1 g/l, y por razones económicas de preferencia están contenidos no más de 10 g/l de tensioactivos no iónicos.

Para suprimir las precipitaciones se prefiere además que las composiciones de la invención no contengan iones de zinc en una cantidad tal para la cual la relación de la fracción molar total de iones de zinc y iones de hierro a la fracción molar total de ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b) y ácidos α-hidroxicarboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente d) y sus respectivas sales hidrosolubles es de más de 1 : 1, de modo particularmente preferido de más de 2 : 3.

La presente invención se caracteriza además porque a una composición de acuerdo con la invención no tienen que adicionarse otros metales pesados con el fin de proporcionar una protección anticorrosiva mejorada sobre la superficie de zinc como componente de la ferrización en interacción con un subsiguiente tratamiento de conversión por medio de química húmeda. Por lo tanto, una composición según la invención contiene preferiblemente en total menos de 50 ppm de iones metálicos de los elementos Ni, Co, Mo, Cr, Ce, V y/o Mn, de modo particularmente preferible, respectivamente, menos de 10 ppm, de modo principalmente preferido, respectivamente menos de 1 ppm de estos elementos.

Además, la composición según la invención contiene preferiblemente menos de 1 g/l de polímeros orgánicos hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua, puesto que una propagación de los componentes poliméricos desde el pretratamiento a la ferrización en baños subsiguientes para el tratamiento de conversión mediante química húmeda puede actuar desventajosamente sobre la formación de la capa de conversión. Por polímeros hidrosolubles o capaces de dispersarse en agua se entienden compuestos orgánicos según la invención que en el caso de una filtración con un límite de exclusión nominal (NMWC "Nominal Molecular Weight Cut-Off") de 10.000 u permanecen en el material retenido.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento ("ferrización") de componentes metálicos que tienen superficies de zinc, en cuyo caso al menos las superficies de zinc del componente

i) opcionalmente primero se limpian y se desengrasan con un limpiador alcalino.

ii) se ponen en contacto con una composición alcalina descrita según la invención, y

iii) a continuación se someten a un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda.

En el procedimiento según la invención, en el paso ii) primero se genera un recubrimiento de capas compuesto esencialmente de hierro en forma de óxido y/o metálico sobre las superficies de zinc ("ferrización"). Sobre las demás superficies del componente metálico, que pueden ser por ejemplo las superficies de hierro, acero y/aluminio, no es detectable una capa inorgánica de este tipo. La deposición específica de la capa de pasivación sobre la superficie de zinc en el procedimiento de la invención, en el cual después de la ferrización sigue un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda, conduce de manera sorprendente a un mejoramiento ostensible de las propiedades de adherencia de pintura de esta superficies y suprime efectivamente la corrosión en bordes de corte de acero galvanizado con zinc y la corrosión por contacto de metales ferrosos unidos con las superficies de zinc. Un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda es una medida habitual en la industria del acero y de los automóviles para el tratamiento previo a la aplicación de una estructura orgánica de pintura de cubierta

En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el componente metálico tiene superficies de acero galvanizadas con zinc. Principalmente es ventajoso el procedimiento en el caso del tratamiento de flejes de acero galvanizados con zinc puesto que proporciona una protección anticorrosiva excelente en los

bordes, en el caso de componentes hechos de elementos estructurales metálicos, compuestos y/o unidos en un diseño mixto, hechos de acero galvanizado con zinc, hierro y/o acero y opcionalmente aluminio, ya que esto reduce mucho la corrosión por contacto.

El paso i) de limpieza alcalina en el procedimiento de la invención es opcional y se requiere cuando las superficies hechas de zinc presentan contaminantes en forma de sales y grasas, por ejemplo grasas para trabajos de embutición y aceites anti corrosivos.

La ferrización se efectúa en el paso ii) del procedimiento de la invención; la manera en la cual se pone en contacto con la composición alcalina de la invención no se limita a un procedimiento específico en términos de la ingeniería del procedimiento. La superficie de zinc se pone en contacto preferiblemente con la composición de la invención para la ferrización por medio de inmersión o de aspersión.

En una forma preferida de realización del procedimiento, el componente metálico se pone en contacto con la composición alcalina de la invención durante al menos 3 segundos, pero no más de 4 minutos, a una temperatura de al menos 30°C, de modo particularmente preferido de al menos 40°C, pero no más de 70°C, de modo particularmente preferido no más de 60°C. Tal como ya se ha descrito, las composiciones de la invención provocan una ferrización de las superficies de zinc. La formación de la ferrización se efectúa en este caso de manera auto-limitante, es decir que la tasa de deposición de hierro disminuye con una ferrización creciente de las superficies de zinc. Los tiempos preferidos de tratamiento o tiempo de contacto en el procedimiento de la presente invención deben seleccionarse de tal manera que el recubrimiento de capa de hierro sea de al menos 20 mg/m^2 respecto del elemento hierro. Los tiempos de tratamiento y tiempo de contacto para lograr una cobertura mínima de la superficie de este tipo varían dependiendo de la manera de aplicación y depende particularmente del flujo de fluido acuoso que actúa sobre la superficie del metal que va a tratarse. Por lo tanto, la formación de ferrización se efectuará más rápidamente en procedimientos en los que la composición se aplica mediante aspersión que en las aplicaciones de inmersión. De manera independiente del modo de aplicación, debido a la ferrización auto-limitante por medio de las composiciones de la invención no se logran coberturas de capas de hierro ostensiblemente por encima de 300 mg/m^2 respecto del elemento hierro.

Para una formación suficiente de capas y una protección óptima de los bordes durante el tratamiento de las superficies de acero galvanizadas con zinc, inmediatamente después de la ferrización en el paso ii), con o sin un paso de enjuague siguiente, las coberturas de capas de hierro se presentan realizadas preferiblemente en al menos 20 mg/m^2, de modo particularmente preferido en al menos 50 mg/m^2, de modo principalmente preferido en más de 100 mg/m^2 pero preferiblemente en no más de 250 mg/m^2, en cada caso respecto del elemento hierro.

La cobertura de capa de hierro en las superficies de zinc puede determinarse después de disolución del recubrimiento por medio de un procedimiento espectroscópico, lo cual se describe en la sección de ejemplos de la presente invención.

La ferrización en el paso ii) del procedimiento de la invención se realiza preferiblemente sin corriente externa, es decir sin aplicar una fuente de voltaje externa sobre el componente metálico.

En el paso iii) del procedimiento de la invención, después del paso ii), se efectúa un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda, con o sin un paso de enjuague intermedio. Por tratamiento de conversión mediante química húmeda se entiende según la invención la puesta en contacto de al menos las superficies de zinc del componente metálico con una composición acuosa que genera un recubrimiento de conversión, para la pasivación y que es esencialmente inorgánica, sobre las superficies tratadas de zinc. Un recubrimiento de conversión en este caso es cualquier recubrimiento inorgánico sobre el sustrato metálico de zinc que no representa un recubrimiento de óxido o de hidróxido, cuyos iones de zinc son el componente principal cationogénico. Un recubrimiento de conversión puede ser, por lo tanto, una capa de fosfato de zinc.

En una forma de realización preferida del procedimiento de la invención, se efectúa un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda en el paso iii) mediante la puesta en contacto con una composición ácida acuosa que contiene en total al menos 5 ppm, aunque en total no más de 1500 ppm de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si y/o Hf respecto de los elementos mencionados antes y preferiblemente compuestos inorgánicos hidrosolubles que liberan iones de fluoruro, por ejemplo complejos de flúor, ácido fluorhídrico y/o fluoruros de metal.

A este respecto se prefieren aquellas composiciones ácidas acuosas en el paso iii) del procedimiento de la invención que contienen como compuestos hidrosolubles de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio solamente compuestos hidrosolubles de los elementos zirconio y/o titanio, de modo particularmente preferido compuestos hidrosolubles del elemento zirconio. Como compuestos hidrosolubles de los elementos zirconio y/o titanio, en las composiciones ácidas acuosas en el paso iii) del procedimiento de la invención, pueden usarse tanto compuestos que en solución acuosa se disocian en aniones de complejos de flúor de los elementos titanio y/o zirconio, por ejemplo H_2ZrF_6, K_2ZrF_6, Na_2ZrF_6 y $(NH_4)_2ZrF_6$ y los compuestos análogos de titanio, como también compuestos libres de flúor de los elementos zirconio y/o titanio, por ejemplo $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ o $TiO(SO_4)$.

En el paso iii) del procedimiento preferido según la invención, la composición ácida acuosa la cual contiene en total al menos 5 ppm, aunque en total no más de 1500 ppm de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si y/o Hf respecto de los elementos previamente mencionados, es preferiblemente libre de cromo, es decir que contiene menos de 10 ppm, preferiblemente menos de 1 ppm de cromo, principalmente no contiene cromo (VI).

En una forma de realización alternativamente preferida, en el paso iii) se efectúa una fosfatación de zinc, en cuyo caso en la fosfatación de zinc es posible prescindir en gran medida de la presencia de los metales pesados Ni y/o Cu debido a la ferrización previa de la superficie de zinc del componente metálico en el paso ii). Para una fosfatación de zinc subsiguiente, la ferrización de la superficie de zinc produce entonces la ventaja inesperada de que para superficies de zinc fosfatadas de esta manera resulta una protección anticorrosiva y una adherencia de pintura que es comparable con la fosfatación de zinc de superficies de hierro o de acero.

En una forma de realización preferida del procedimiento de la invención, el tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda en el paso iii) consiste en que las superficies de acero galvanizadas con zinc, pretratadas, se ponen en contacto con una composición ácida acuosa que tiene un valor de pH en el intervalo de 2,5-3,6 y contiene

a) 0,2 a 3,0 g/L de iones de zinc (II),

b) 5,0 a 30 g/L de iones fosfato calculados como P_2O_5, y

c) de preferencia respectivamente menos de 0,1 g/L de composiciones iónicas de los metales níquel cobalto, en cada caso respecto al elemento metálico.

Los componentes metálicos pre-tratados que tienen superficies de zinc y que provienen directamente de un procedimiento según la invención, luego son provistas preferentemente con una capa de cobertura orgánica, con o sin un paso intermedio de enjuague y/o secado. La primera capa de cobertura en el pretratamiento de elementos estructurales cortados, transformados y unidos es habitualmente una pintura por electro-inmersión, de modo particularmente preferido una pintura catódica de recubrimiento por inmersión. Por lo contrario, después del procedimiento según la invención se aplican recubrimientos orgánicos de imprimación preferiblemente como una primera capa de cubierta orgánica en el caso del recubrimiento anticorrosivo o decorativo de flejes de acero galvanizados con zinc.

Los componentes metálicos tratados en un procedimiento de la invención, los cuales tienen superficies de zinc, se utilizan en la construcción de carrocerías durante el terminado de automóviles, en construcción de barcos, en el ramo de la construcción así como para la fabricación de electrodomésticos.

Ejemplos de realización:

La influencia de diferentes α-aminoácidos respecto de la homogeneidad de la ferrización después de poner en contacto las composiciones de la invención con acero electrolíticamente galvanizado con zinc mediante inmersión se refleja en la tabla 1.

Primero, con todas las composiciones de la presente invención (C1-C4) se obtienen revestimientos delgados de hierro en forma de hierro y/o metálico sobre las superficies de zinc ("ferrización"), aunque en tal caso se forman recubrimientos particularmente homogéneos especialmente de las composiciones de la invención (C1; C5) que contienen glicina.

Tabla 1. Composición alcalina según la invención para ferrización

Componente:		C1	C2	C3	C4	C5
a)	Gluconato de hierro (II)	12,50	12,50	12,50	12,50	1,25
	Lactato de hierro (II)	18,75	18,75	18,75	18,75	1,87
b)	Glicina	45,00	-	-	-	4,50
	L-Glutamina	-	87,61	-	-	-
	Ácido L-glutámico	-	-	88,20	-	-
	L-Lisina	-	-	-	87,63	-
c)	NaH_2PO_2	45,00	45,00	45,00	45,00	4,50
	NaOH al 50 % en peso	25,00	32,60	76,70	25,00	2,50
	Agua	853,75	803,54	758,85	811,12	985,38
	pH	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Parámetros de procedimiento		C1	C2	C3	C4	C5
Aplicación de inmersión[1]		10s a 50°C	10s a 50°C	10s a 50°C	10s a 50°C	60s a

Componente:	C1	C2	C3	C4	C5
Aplicación de inmersión					50°C
Valoración visual [2]	++	+	+	s	++

[1] sobre chapa de acero electrolíticamente galvanizado con zinc (Gardobond® MBZE7)

[2] respecto de la homogeneidad de la ferrización:

++ recubrimiento homogéneo de color gris oscuro

+ cobertura casi completa con recubrimiento de color gris oscuro

○ cobertura incompleta con recubrimiento de color gris oscuro a similar a marrón

-cobertura no homogénea con recubrimiento predominantemente de color gris claro a similar marrón

La concentración de componentes activos en una composición según la invención tiene un efecto directo en la tasa de deposición de modo que las composiciones diluidas necesitan ponerse en contacto con la superficie de acero galvanizado con zinc con el fin de obtener una superficie de zinc recubierta de manera homogénea (véase C1 en comparación con C5).

A continuación se presenta el efecto de la ferrización al usar composiciones según la invención por medio de cadenas procedimentales para el pretratamiento anticorrosivo de superficie de zinc. La tabla 2 indica la infiltración corrosiva de una pintura por inmersión sobre acero electrolíticamente galvanizado con zinc después de la respectiva cadena procedimental para pretratamiento anticorrosivo en el ensayo de clima variable y el ensayo de impacto con piedra.

A continuación se muestran los pasos individuales del procedimiento de las cadenas procedimentales listadas en la tabla 2 para el tratamiento anticorrosivo de chapas individuales de acero galvanizado con zinc (Gardobond® MBZE7):

A. Limpieza alcalina (pH 11):

3 % en peso de Ridoline® 1574A (Henkel);

0,4 % en peso de Ridosol® 1270 (Henkel)

Duración del tratamiento a 60 °C: 180 segundos

B. Enjuague con agua desionizada ($\kappa < 1\ \mu Scm^{-1}$)

C. Ferrización usando una composición según la tabla 1: duración del tratamiento a 50 °C: 60 segundos

D. Activación:

0,1 % en peso de Fixodine® 50CF (Henkel)

Agua desionizada restante ($\kappa < 1\ \mu Scm^{-1}$)

Duración de tratamiento a 20 °C: 60 segundos

E1. Pasivación ácida:

0,34 g/L de H_2ZrF_6

0,12 g/L de bifluoruro de amonio

0,08 g/L de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Agua desionizada restante ($\kappa < 1\ \mu Scm^{-1}$)

Valor de pH 4

Duración de tratamiento a 30 °C: 120 segundos

E2. Fosfatación libre de níquel:

0,13 % en peso de zinc

0,09 % en peso de manganeso

0,12 % en peso de nitrato

1,63 % en peso de fosfato

0,25 % en peso de sulfato de hidroxilamina

0,02 % en peso de bifluoruro de amonio

0,10 % en peso de H_2SiF_6

Agua desionizada restante ($\kappa < 1\ \mu Scm^{-1}$)

Fluoruro libre: 40 mg/L

Ácido libre: 1,3 puntos (pH 3,6)

Ácido total: 26 puntos (pH 8,5)

Duración de tratamiento a 50 °C: 180 segundos

E3. Fosfatasación que contiene níquel (fosfatación tricatiónica):

0,13 % en peso de zinc

0,09 % en peso de manganeso

0,10 % en peso de níquel

0,32 % en peso de nitrato

1,63 % en peso de fosfato

0,25 % en peso de sulfato de hidroxilamina

0,02 % en peso de bifluoruro de amonio

0,10 % en peso de H_2SiF_6

Agua desionizada restante ($\kappa < 1\ \mu Scm^{-1}$)

Fluoruro libre: 40 mg/L

Ácido libre: 1,3 puntos (pH 3,6)

Ácido total: 26,5 puntos (pH 8,5)

Duración de tratamiento a 50 °C : 180 segundos

F. Estructura de pintura: EV2007 (PPG): espesor de capa 17 -19 µm

De la tabla 2 se desprende claramente que en una cadena procedimental según la invención, la conversión por química húmeda por medio de soluciones acuosas para pasivación (B1) que contienen zirconio en comparación con una cadena procedimental análoga en la cual se prescinde de ferrización (V1), la ferrización produce una protección anticorrosión mejorada. Lo mismo puede establecerse para el mejoramiento de la protección anticorrosión de aquellas chapas de acero galvanizadas con zinc que han sido sometidas a una fosfatación de zinc libre de níquel. Aquí también, con la ferrización (B2) precedente, resultan valores de corrosión esencialmente mejorados en comparación con la fosfatación de zinc (V2) pura. Los resultados de corrosión (B2) logrados con la ferrización son incluso mejores en comparación con el pretratamiento anticorrosivo de fosfatación tricatiónica (V3) empleada con frecuencia en componentes terminados con un diseño mixto.

Tabla 2

Diferentes secuencias procedimentales para tratamiento anticorrosión de flejes de acero electrolíticamente galvanizado con zinc (Gardobond® MBZE7, Chemetall) y resultados en términos de infiltración en rasguño y en el ensayo de impacto con piedra					
	Secuencia procedimental	Infiltración en rasguño [1] en mm	Valor K[1]	Cobertura de capa [2] $ZnPO_4$ en g/m^2	Cobertura de capa [3] hierro en mg/m^2
B1	A-B-C5-B-E1-B-F	2,0	3,5	-	193
B2	A-B-C5-B-D-E2-B-F	1,9	2,5	2,6	202
V1	A-B-E1-B-F	4,0	4,5	-	-
V2	A-B-D-E2-B-F	3,9	5,0	2,9	-
V3	A-B-D-E3-B-F	2,3	3,5	3,0	-

[1] Impacto con piedra e infiltración por rasguño de acuerdo con DIN EN ISO 20567-1 después de exposición según el ensayo de clima variable VDA 621-415 (10 semanas)

[2] determinado disolviendo la capa de fosfato de zinc con CrO_3 acuoso al 5% en peso, que se ha puesto en contacto con 1 a definida de la chapa galvanizada con zinc inmediatamente después del paso procedimental E2 o E3 a 25 °C durante 5 minutos y determinación del contenido de fósforo en la misma solución decapante con ICP-OES. El peso de la capa de fosfato de zinc resulta de la multiplicación de la cantidad referida área del fósforo por el factor 6,23.

[3] determinación cuantitativa de la cantidad de iones de hierro (III) por medio del fotómetro-UV (WTW, PhotoFlex®) en 300 µl de volumen de muestra de una solución al 5% en peso de ácido nítrico que inmediatamente después del paso procedimental "C" fue dosificado con pipeta usando un anillo de celda de medición (Helmut-Fischer) sobre una superficie definida de la chapa galvanizada con zinc de 1,33 cm^2 y después de 30 segundos de tiempo de actuación a una temperatura de 25 °C fue tomada por la misma pipeta y transferida a la cubeta de medición de UV, en la cual se habían colocado 5 ml de una solución al 1,0 % en peso de tiocianato de sodio para determinar la absorción a una longitud de onda de 517 nm y una temperatura de 25 °C. La calibración se efectuó en el procedimiento de dos puntos determinando los valores de absorción de volúmenes idénticos (300 µl) de dos soluciones estándar de nitrato de hierro (III) en ácido nítrico al 5% en peso, las cuales habían sido transferidas a la cubeta de medición que contenía 5 ml de una solución de tiocianato de sodio al 1,0 % en peso para determinar los valores de absorción a 25 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composición alcalina acuosa para el pretratamiento de componentes metálicos que tienen superficies de zinc, con un valor de pH de al menos 8,5 la cual contiene

a) al menos 0,01 g/l de iones de hierro,

b) uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo amino en la posición α, β, o γ respecto del grupo ácido, así como sus sales hidrosolubles,

c) uno o más oxoácidos de fósforo o nitrógeno y sus sales hidrosolubles, en cuyo caso al menos un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno se presentan en un estado de medio de oxidación, y

d) uno o varios ácidos α-hidroxicarboxílicos, que presentan al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo y no son ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b), así como sus sales hidrosolubles.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque están contenidos al menos 1 g/l, preferiblemente al menos 2 g/l, aunque en total no más de 10 g/l de iones de hierro.

3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, o con ambas, caracterizada porque la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b) y sus sales hidrosolubles es de al menos 1 : 12, de preferencia al menos 1 : 8, aunque no más de 2 : 1, de preferencia no más de 1 : 1.

4. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b) se seleccionan de α-aminoácidos que presentan de preferencia, además de los grupos amino y carboxilo, exclusivamente grupos hidroxilo y de manera particularmente preferida se seleccionan de lisina, serina, treonina, alanina, glicina, ácido aspártico y/o ácido glutámico.

5. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación molar entre iones de hierro y oxoácidos de fósforo o nitrógeno según el componente c) sales hidrosolubles es de al menos 1 : 10, de preferencia al menos de 1 : 6, aunque de no más de 3 : 1, de preferencia no más de 2 : 1.

6. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los oxoácidos de fósforo o nitrógeno del componente c) se selecciona entre ácido hiponitroso, ácido hiponítrico, ácido nitroso, ácido hipofosfórico, ácido hipodifosfónico, ácido difosfórico (III, V), ácido fosfónico, ácido difosfónico y/o ácido fosfínico, así como sus sales hidrosolubles.

7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles según el componente d) y sus sales hidrosolubles es de al menos 1 : 4, de preferencia de al menos 1 : 3, aunque de no más de 2 : 1, de preferencia no más de 1 : 1.

8. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los ácidos α-hidroxicarboxílicos hidrosolubles según el componente d) presentan no más de 8 átomos de carbono y preferiblemente se seleccionan de ácidos polihidroximonocarboxílicos y/o ácidos polihidroxidicarboxílicos respectivamente con al menos 4 átomos de carbono, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido láctico y/o ácido α-hidroxibutírico.

9. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el valor de pH es de no más de 11,0, de preferencia no más de 10,5, de modo particularmente preferido de no más de 10,0.

10. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque están contenidos iones de zinc en una cantidad tal para la cual la relación entre la fracción molar total de iones de zinc y de hierro y la fracción total de ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente b) y ácidos α-hidroxicarboxílicos orgánicos hidrosolubles según el componente d) y sus respectivas sales hidrosolubles es de más de 1 : 1, de preferencia de más de 2 : 3.

11. Procedimiento para el tratamiento de superficies de acero galvanizadas con zinc, caracterizado porque las superficies de acero galvanizadas con zinc

i) opcionalmente primero se limpian y se desengrasan con un limpiador alcalino,

ii) se ponen en contacto con una composición alcalina de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, y

iii) a continuación se someten a un tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el paso ii) se efectúa sin corriente externa.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 y 12, o con ambas, caracterizado porque el tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda consiste en que la superficie de acero galvanizadas con zinc pre-tratadas en el paso ii) se ponen en contacto con una composición ácida acuosa que contiene en total al menos 5 ppm, aunque en total no más de 1500 ppm de compuestos inorgánicos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti, Si y/o Hf respecto de los elementos previamente mencionados y preferiblemente compuestos inorgánicos hidrosolubles que liberan iones de fluoruro.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 y 12, o con ambas, caracterizado porque el tratamiento de conversión para pasivación mediante química húmeda consiste en que las superficies galvanizadas con zinc, pretratadas en el paso ii), se ponen en contacto con una composición ácida acuosa que tiene un valor de pH en el intervalo de 2,5-3,6 y

a) 0,2 a 3,0 g/L de iones de zinc (II),

b) 5,0 a 30 g/L de iones de fosfato calculados como P_2O_5, y

c) de preferencia contiene respectivamente menos de 0,1 g/L de compuestos iónicos de los metales níquel cobalto, cada caso respecto del elemento metálico.