

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 805**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/36** (2006.01)

**C23F 11/14** (2006.01)

**C23F 11/173** (2006.01)

**C23C 26/00** (2006.01)

**C23F 11/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2009 PCT/US2009/041815**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09132344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2009 E 09734725 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2276873**

54 Título: **Pasivados de tricromo para el tratamiento de acero galvanizado**

30 Prioridad:

**25.04.2008 US 48004 P**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MCCORMICK, DAVID, R. y**

**CAPE, THOMAS, W.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 626 805 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

Pasivados de tricromo para el tratamiento de acero galvanizado

5 Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EEUU serial No. 61/048,004, archivada el 25 de abril de 2008, que se incorporan aquí por referencia.

10 Campo de la invención

Está invención se relaciona con el tratamiento de zinc y aleación de zinc, de aquí en adelante indicados como zincíferos, superficies metálicas para mejorar su resistencia a la corrosión, más particularmente a una clase de composiciones de tratamiento líquido que aquí son llamadas composiciones, soluciones, o similares "pasivadoras" o de "pasivación". Éstas composiciones de tratamiento líquido, cuando entran en contacto con superficies metálicas que son químicamente "activas", en particular superficies zincíferas tales como aquellas de acero galvanizado, reaccionan químicamente con las superficies metálicas, sin ninguna necesidad de fuerza electromotriz aplicada externamente, para formar en la superficie metálica un recubrimiento de capa adherente que (i) tiene muy baja solubilidad en agua, (ii) normalmente contiene algunos cationes derivados de la superficie metálica y algunos aniones derivados de la composición de tratamiento, y (iii) mejora la resistencia de las superficies metálicas con respecto a cuando se tratan ante la corrosión mediante muchas composiciones líquidas acuosas normalmente corrosivas que después pueden entrar en contacto con las superficies metálicas así tratadas, en comparación con la misma superficie metálica que no ha sido tratada.

25 Antecedentes de la invención

Una variedad de cromo hexavalente acuoso que contiene composiciones que pasivan que también contiene fosfato y uno de los iones de fluorometalato indicados anteriormente son conocidos en la técnica, por ejemplo como se enseña en la patente de EEUU Nos. 5,807,442 del 15 de septiembre de 1998 a Goodreau; el documento 5,091,023 del 25 de febrero de 1992 a Saeki et al.; el documento 4,749,418 del 7 de junio de 1988 a Saeki et al.; el documento 4,668,305 del 26 de mayo de 1987 a Dollman et al.; todos los cuales, en la medida en que no sean incompatibles con ninguna declaración explícita en el presente documento, se incorporan aquí como referencia.

Con un creciente reconocimiento del impacto ambiental y de seguridad del cromo hexavalente, se han hecho intentos para reemplazar todo o parte del cromo hexavalente en pasivos con cromo trivalente, por ejemplo como se enseña en la Publicación de Solicitud de Patente de EEUU No. 2004/0173289. Sin embargo, hacer esto ha resultado en desafíos imprevistos. Algunos baños de trabajo convencionales de pasivación de cromo trivalente pierden estabilidad después del envejecimiento debido en parte a la disolución de metal de los sustratos, particularmente sustratos que tienen superficies zincíferas, en el baño. De esta forma, la acumulación de zinc en baños de trabajo de pasivados de cromo trivalente es un problema significativo industrialmente donde por ejemplo procedimientos de recubrimiento metálico rápidos puede ejecutarse en exceso de 100 sq ft por minuto través de los baños.

El documento EP 1734152 A1 divulga recubrimientos de conversión para capas de zinc o aleación de zinc hechas a partir de soluciones de tratamiento con un pH de 1-3 que contiene iones de cromo trivalente y compuestos de quinolina. Las soluciones de tratamiento también pueden contener iones metálicos seleccionados de Al, Ti y Si, así como fosfatos y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico.

Las composiciones de pasivación de Cr (VI) de la técnica anterior usaron la naturaleza oxidante del cromo hexavalente para inhibir la disolución del metal del sustrato en el baño, lo que proporcionó la estabilidad adecuada a los baños de trabajo de Cr (VI). Al reemplazar Cr (VI) con Cr (III) en baños de pasivación, se perdió la inhibición oxidativa de la disolución del metal de los sustratos y se produjo la inestabilidad del baño. El pensamiento convencional ha enseñado que otros oxidantes, tales como nitratos y peróxidos, que reemplazan a Cr (VI), deben ser añadidos a las composiciones pasivas de Cr (III) de manera, que cuando las composiciones se hacen en baños de trabajo, los oxidantes inhibirían la disolución del sustrato metálico en el baño. Este enfoque de la técnica anterior tuvo cierto éxito, pero causó otros problemas y limitaciones en las adiciones a las composiciones de recubrimiento. Por ejemplo, la presencia de estos oxidantes de sustitución resultó en la producción de gases tóxicos, tales como NO y CO<sub>2</sub>, por reacción de los oxidantes con cualquier material orgánico, en particular material orgánico residual usado para reducir el Cr (VI) a Cr (III) en la composición de pasivación. La presencia de oxidantes también limitó el uso de otros aditivos orgánicos que podrían ser beneficiosos en la medida en que se podría predecir que el aditivo orgánico reacciona con un oxidante. De esta forma, existe la necesidad de un medio para reducir la acumulación de Zn en baños de trabajo de Cr (III) en la ausencia de Cr (VI), y en ausencia de otros oxidantes en el baño que reaccionan para producir gases nocivos.

Otro inconveniente de los recubrimientos convencionales que contienen cromo trivalente libre de Cr (VI) es que proporcionan resistencia reducida a la corrosión del sustrato metálico recubierto en comparación con sustratos similares pasivados que usan composiciones de cromo que contienen Cr (VI). Las composiciones de pasivado que

contienen cromo trivalente convencionales libres de Cr (VI) también requieren mayores cantidades de fosfato para estabilizar el Cr (III) en el baño, pero la presencia del exceso de fosfato también tiene inconvenientes que incluyen la reducción de la resistencia a la corrosión (por ejemplo, en la prueba de atomización con sal neutral) y un aumento de la tinción de sustratos recubiertos. Por lo tanto, existe una necesidad, particularmente en la pasivación de superficies zincíferas, de una composición y un procedimiento que proporcione una estabilidad del producto mejorada y una mejor resistencia a la corrosión y tinción de sustratos recubiertos.

#### Resumen de la invención

Los solicitantes han desarrollado una composición de pasivación que contiene cromo trivalente que proporciona sustratos metálicos recubiertos con resistencia a la corrosión por atomización salina significativamente mejorada, rendimiento de resistencia a la tinción y/o conductividad eléctrica, en comparación con pasivados convencionales de cromo trivalente, no genera gases tóxicos durante el almacenamiento y mejora la estabilidad del baño de trabajo.

En el intento de mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos metálicos pasivados con composiciones de pasivación convencionales que contienen Cr (III), los solicitantes incorporaron una variedad de materiales orgánicos que se piensa que son útiles como inhibidores de corrosión en recubrimientos que contienen cromo trivalente libre de Cr (VI) en superficies zincíferas. Se encontró que la resistencia a la corrosión de los sustratos recubiertos no mejoró con la adición de estos materiales y que dieron como resultado gases nocivos. Se observó un resultado inesperado en baños de trabajo que comprenden algunos de los materiales orgánicos, es decir, que la cantidad de metal de zinc disuelta a partir de sustratos que tenían superficies zincíferas se redujo al igual que el consumo de ácido en el baño de trabajo, al tiempo que generaba un recubrimiento de pasivación. La reducción sorprendente en la cantidad de zinc que se disuelve en el baño de trabajo también permitió la eliminación de los oxidantes de la formulación, lo que reduce de este modo el riesgo de producir gases tóxicos.

Se realizaron investigaciones adicionales en la búsqueda de mejorar la resistencia a la corrosión de recubrimientos de pasivado que contienen cromo trivalente libre de Cr (VI). El pensamiento convencional era que, en ausencia del oxidante, se requieren altos niveles de fluoruro combinados con Cr (III) y fosfato para recubrir superficies zincíferas. Un inconveniente de estas formulaciones era que los altos niveles de fluoruro dañaban el equipo de recubrimiento de acero inoxidable. La eliminación del fluoruro resultó en una resistencia a la corrosión reducida, mientras que el fluoruro reducido y el fosfato aumentado resultaron en la tinción de los sustratos pasivados cuando se pusieron en contacto con agua. A través de una experimentación extensiva, los solicitantes encontraron que la reducción de la proporción de aniones de fosfato a cationes de Cr (III) y la adición de aniones de fluorosilicato resultó en una resistencia a la corrosión mejorada de sustratos recubiertos con las composiciones. Las composiciones de acuerdo con la invención aproximadamente doblan la resistencia a la atomización de sal de las superficies zincíferas recubiertas con las composiciones. La resistividad de los sustratos recubiertos también se redujo beneficiosamente, en comparación con los recubrimientos de cromo trivalente convencionales sobre los mismos sustratos, haciendo que los sustratos recubiertos estén disponibles para su uso en campos electrónicos.

Diversas realizaciones de la invención incluyen composiciones de trabajo para uso directo en el tratamiento de metales, concentrados de reposición a partir de los cuales pueden prepararse dichas composiciones de trabajo por dilución con agua, concentrados de relleno adecuados para mantener un rendimiento óptimo de las composiciones de trabajo de acuerdo con la invención, procedimientos para el tratamiento de metales con una composición de acuerdo con la invención, y procedimientos extendidos que incluyen pasos adicionales que son convencionales per se, tales como limpieza, enjuague y pintura posterior o algún procedimiento de recubrimiento similar que pone en su lugar un recubrimiento protector que contiene aglutinante orgánico sobre la superficie metálica tratada de acuerdo con una realización de la invención. Los artículos de fabricación que incluyen superficies tratadas de acuerdo con un procedimiento de la invención están también dentro del alcance de la invención.

Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique expresamente de otro modo, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben ser entendidas como modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. Se prefiere generalmente la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. También, a menos que se indique expresamente lo contrario: porcentaje, "partes de" y valores de proporción en peso; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un propósito dado en relación con la invención implica que las mezclas de cualquiera de dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción y no excluye necesariamente las interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclada; la especificación de los materiales en forma iónica implica la presencia de suficientes contraiones para producir neutralidad eléctrica para la composición en su conjunto (cualquier contraión de esta forma implícitamente especificado debe seleccionarse preferiblemente entre otros constituyentes explícitamente especificados en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario dichos contra-iones pueden seleccionarse libremente, excepto para evitar contraiones que actúan adversamente a los objetos de la invención); la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores de la misma abreviatura aquí y se aplica mutatis mutandis a las variaciones gramaticales normales de la

abreviatura definida inicialmente; el término "pintura" incluye todos los materiales similares que pueden ser designados por términos más especializados tales como laca, esmalte, barniz, goma laca, capa superior y similares; y el término "mole" y sus variaciones pueden aplicarse a especies elementales, iónicas y cualquier otra sustancia química definidas por número y tipo de átomos presentes, así como para compuestos con moléculas bien definidas.

5 Descripción detallada de una realización preferente

10 En una realización, la invención proporciona una composición útil para la pasivación de una superficie metálica, en particular una superficie zincífera, que comprende, preferiblemente, que consiste esencialmente en, lo más preferiblemente, que consiste en agua y:

(A) un componente de iones de fosfato disueltos;

15 (B) un componente de iones de cromo trivalente disueltos;

(C) un componente de aniones disueltos de al menos un fluoruro complejo del elemento Si;

(D) un componente opcional de iones de fluoruro libres disueltos;

20 (E) un compuesto de amonio cuaternizado como un inhibidor orgánico; y, opcionalmente pero no necesariamente preferiblemente, uno o más de los siguientes componentes:

(F) un componente de ajuste del pH;

25 (G) un componente de sustancias orgánicas disueltas, suspendidas establemente o ambas disueltas y suspendidas establemente que reducen, y/o sustancias orgánicas producidas por reducción, de cromo hexavalente previamente presente en la composición para cromo trivalente;

30 (H) al menos un compuesto metálico inorgánico disuelto; y

(I) al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un secuestrante, un agente humectante y un antiespumante,

35 en el que la mezcla contiene menos de 0.04 por ciento en peso de cromo hexavalente y además incluye un ácido hidroxibásico.

40 Las composiciones de la invención se han desarrollado como pasivados hexavalentes libres de cromo que realizan deseablemente, así como, y en algunos aspectos mejor que, pasivados que contienen cromo hexavalente de la técnica anterior. Aunque no se prefieren, pueden prepararse formulaciones de acuerdo con la invención que incluyen cromo hexavalente. Las composiciones de acuerdo con la invención contienen deseablemente menos de 0.02, 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001, 0.000001 por ciento en peso de cromo hexavalente, más preferiblemente de manera esencial ningún cromo hexavalente. La cantidad de cromo hexavalente presente en las composiciones de la invención se minimiza deseablemente y preferiblemente sólo están presentes cantidades de trazas, lo más preferiblemente no está presente cromo hexavalente.

45 Los oxidantes, tales como peróxido y nitratos, se identificaron como indeseables en las composiciones de acuerdo con la invención y como cromo hexavalente, su presencia se minimiza en los productos de acuerdo con la invención. Las composiciones se han desarrollado en la ausencia de nitratos y peróxidos. Se prefiere particularmente que las composiciones de acuerdo con la invención contengan menos de 0.04, 0.02, 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001, 0.000001 por ciento en peso de nitratos o peróxidos, más preferiblemente esencialmente sin nitratos o peróxidos.

50 Los iones de fosfato disueltos que comprenden el componente (A) pueden obtenerse a partir de una variedad de fuentes conocidas en la técnica. Normalmente gran parte del contenido de fosfato será suministrado por el ácido fosfórico añadido a la composición y el equivalente estequiométrico como iones de fosfato de todo el ácido fosfórico no disociado y todos sus productos de ionización aniónicos en solución, junto con el equivalente estequiométrico como iones de fosfato de cualquier fosfato de dihidrogeno, fosfato de monohidrogeno o iones fosfato completamente neutralizados añadidos a la composición en forma de sal, se entiende que forman parte de iones de fosfato, independientemente del grado real de ionización y/o reacción para producir algunas otras especies químicas que existen en la composición. Si está presente en las composiciones algún ácido metafosfórico, otros ácidos fosfóricos condensados o sales de cualquiera de estos ácidos, su equivalente estequiométrico como fosfato también se considera parte del componente de fosfato. Generalmente, sin embargo, se prefiere, al menos parcialmente, por razones de economía, usar ácido ortofosfórico y sus sales como fuente inicial para el componente de fosfato.

65 En una composición líquida acuosa de pasivación de trabajo de acuerdo con la invención, la concentración de iones de fosfato y/o sus equivalentes estequiométricos como se ha indicado anteriormente de maneja preferible es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0, 10.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 16.0

o 17.0 gramos por litro (de aquí en adelante de manera usual abreviadamente como "g/L") de composición total y de manera independiente preferiblemente no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 400 , 200, 100, 90, 80, 75, 70, 60, 50, 45, 40 ó 34 g/L.

5 Los iones de cromo trivalentes disueltos que comprenden el componente (B) pueden añadirse directamente al agua en el curso de la preparación de una composición de acuerdo con la invención mediante el uso de sales de cationes de cromo trivalente o, preferiblemente al menos por razones económicas, se puede obtener el componente (B) de cromo trivalente por adición de cromo hexavalente durante el curso de la preparación de una composición de acuerdo con la invención y luego convertir el cromo hexavalente en cromo trivalente mediante la adición de un reductor tal como ácido tánico, almidón, alcohol, hidrazina, sacarosa y similares. Los alcoholes, tal como el sorbitol, son los más preferidos como reductores, porque es más probable que resulten en una solución concentrada que tiene poco o ningún componente residual (G). Las cantidades adecuadas de reductor dependen de la cantidad de reducción obtenida por su uso y serán fácilmente calculables por aquellos expertos en la técnica. Preferiblemente, cualquier reductor usado para convertir parte del contenido inicial de cromo hexavalente en cromo trivalente produce por sí mismo cuando se oxida únicamente agua y productos gaseosos tales como dióxido de carbono, que escapan de las composiciones. Sin embargo, algunos otros productos o productos formados por oxidación del reductor pueden permanecer en una composición de acuerdo con la invención como componente opcional (G).

20 En una composición líquida acuosa de pasivación de trabajo de acuerdo con la invención, la concentración de iones de cromo trivalente preferiblemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 9.0, 10.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 16.0 o 17.0 gramos por litro (de aquí en adelante de manera usual abreviado como "g/L") de composición total e independientemente preferiblemente no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 75, 70, 60, 50 , 45, 40, 35, 30, 25, 20 g/L.

25 Además, independientemente de sus concentraciones reales, las concentraciones de iones de fosfato e iones de cromo trivalente son preferiblemente tales que la proporción entre ellos, en composiciones de trabajo y soluciones concentradas usadas para preparar concentraciones de trabajo, es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0.10:1.0, 0.15:1.0, 0.25:1.0, 0.35:1.0, 0.45:1.0, 0.50:1.0, 0.55:1.0, 0.60:1.0, 0.65:1.0, 0.75:1.0 o 0.90:1.0 e independientemente de manera preferible no es superior a , con preferencia creciente en el orden dado, 7.5:1.0, 5:1.0, 4:1.0, 3.5:1.0, 3.2:1.0, 2.5:1.0, 2.0:1.0 1.75:1.0 o 1.5:1.0. Mantener el nivel de fosfato y cromo dentro de estas proporciones ayuda a mantener los recubrimientos en las superficies metálicas.

35 El componente (C), aniones disueltos de al menos un fluoruro complejo del elemento Si pueden añadirse como un ácido o sales de los mismos o formados in situ por disolución del óxido apropiado en presencia de HF suficiente. El fluoruro complejo debe ser hidrosoluble o dispersable en agua y preferiblemente comprende un anión que comprende al menos 4 átomos de flúor y al menos un átomo de silicio. Los fluoruros complejos (a veces referidos por los trabajadores en el campo como "fluorosilicatos") son preferiblemente sustancias con moléculas que tienen la siguiente fórmula empírica general (I):

40 
$$\text{HpSiqFrOs (I)}$$

45 en la que cada uno de p, q, r, y s representa un número entero no negativo; R es al menos 4; q es al menos 1 y preferiblemente no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 3, 2 o 1; (r + s) es al menos 6; s preferiblemente no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 2, 1 o 0; y p es preferiblemente no mayor que (2 + s), siendo preferidas todas estas preferencias independientemente una de otra. Uno o más de los átomos de H pueden ser sustituidos por cationes adecuados tales como cationes de amonio, metal o metal alcalino (por ejemplo, el fluoruro complejo puede estar en forma de una sal, siempre que dicha sal sea soluble en agua o dispersable en agua).

50 Los ácidos son usualmente preferidos para la economía y debido a que una acidez neta de las composiciones es preferible como se considera más adelante, y el equivalente estequiométrico completo como cualquiera de los iones de fluorosilicatos citados anteriormente en cualquier material fuente disuelto en una composición de acuerdo con la invención o una composición precursora para que se considere como parte del componente fluorosilicato, independientemente del grado real de ionización que pueda producirse. Independientemente de su naturaleza química, la concentración total de los aniones de fluorosilicato disueltos en una composición de tratamiento de trabajo de acuerdo con la invención preferiblemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.5, 8.5, 10.0, 12.0, o 13.0 g/L e independientemente, principalmente por razones de economía, preferiblemente no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 60, 50, 45, 40, 38, 37.5, 35.0, 32.5, 30.0, 28.0, 27.0, 26.0, 25.0, 24.0 o 23.0 g/L.

60 Ejemplos ilustrativos de fluoruros complejos adecuados incluyen, pero no están limitados a,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (que es especialmente preferido) y  $\text{ZnSiF}_6$  y sales (totalmente así como parcialmente neutralizadas) y mezclas de los mismos. Ejemplos de sales de fluoruro complejas adecuadas incluyen  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$ ,  $\text{SrSiF}_6$ ,  $\text{MgSiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ .

65 Los iones de fluoruro libres disueltos opcionales del componente (D) se pueden suministrar desde cualquier fuente adecuada, tal como ácido fluorhídrico y sales neutras y ácidas solubles en agua de ácido fluorhídrico. El ácido

fluorhídrico es normalmente preferido, al menos parcialmente por razones de economía, y la concentración total del componente (D), si está presente, medida como su equivalente estequiométrico como HF, presente o no en dicha estructura química, en una solución acuosa de trabajo de acuerdo con la invención preferiblemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9, 2.1, 2.3, 2.5, 2.7, 2.9, 3.1, o 3.3 g/L e independientemente de manera preferible no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 25, 20, 15, 10, 8, 7.0, 6.0, 5.0, 4.5, 4.0, o 3.5 g/L. Generalmente, concentraciones más altas del componente (D) favorecen la estabilidad de las soluciones acuosas concentradas de acuerdo con la invención, pero una concentración demasiado alta del componente (D) puede conducir a un ataque demasiado vigoroso en el metal que es tratado por una composición de trabajo que se hace diluyendo una solución acuosa concentrada de acuerdo con la invención que tiene demasiado fluoruro libre. Si se produce un ataque excesivamente vigoroso sobre la superficie metálica, se reduce el valor de protección de corrosión de la capa de recubrimiento formada sobre el metal y, en casos extremos, puede no resultar ninguna capa de recubrimiento adherente.

En una realización, no se añade HF, como tal, a las composiciones de la invención. En esta realización se prefiere que la cantidad de HF se mantenga en un mínimo que reconoce como los expertos en la técnica que ciertas materias primas contienen trazas de HF o generan HF cuando se disuelven en una composición ácida acuosa.

El componente de inhibidor de ácido orgánico (E) comprende típicamente una composición que incluye un compuesto de amonio cuaternario de la fórmula general  $(R)_4N^+X^-$  en la que cada R se selecciona independientemente de hidrógeno; grupos alquilo que pueden ser lineales o ramificados; grupos cicloalquilo, arilo y heterocíclico, que pueden estar sustituidos o no sustituidos; donde deseablemente no más de dos de los grupos R son hidrógeno; y X representa un anión tal como, por ejemplo, un haluro. Ejemplos de tales compuestos incluyen haluros de piridinio N-alquilo, N-cicloalquilo y N-alquilarilo sustituidos y no sustituidos tales como bromuro de N-ciclohexilpiridinio, bromuro de N-octilpiridinio, bromuro de N-dodecilpiridinio, dibromuro de didodecildipiridinio N, N, bromuro de N-tetradecilpiridinio, bromuro de N-bencilquinolinio, bromuro de 1-bencilquinolinio, cloruro de N-laurilpiridinio, cloruro de N-dodecilbencilpiridinio, bromuro de N-dodecilquinolinio, cloruro de N-(1-metilnaftil)quinolinio, cloruro de 1-bencilquinolinio, cloruro de N-bencilquinolinio y similares. Otros compuestos de amonio cuaternario incluyen haluros de piridinio monoclorometilados y bisclorometilados, compuestos de amonio cuaternario etoxilados y propoxilados, polialquilenamina y polímeros de polialquilenpoliamina cuaternizados, en particular, polialquilenamina y polímeros cuaternizados de polialquilenpoliamina halogenados de arilo, opcionalmente con glioxal tal como polietilenpoliamina bencil bromuro, polietilenpoliamina bencil cloruro polimetilenpoliamina bencil bromuro, polimetilenpoliamina bencil cloruro. Los inhibidores adicionales considerados adecuados incluyen cloruro de didodecildimetilamonio, cloruro de hexadeciltildimetilamonio, hidróxido de 2-hidroxi-3-(2-undecilamidoetilamino)-propano-1-trietilamonio, hidróxido de 2-hidroxi-3-(2-heptadecilamidoetilamino)-propano-1-trietilamonio, hidróxido de 2-hidroxi-3-(2-heptadecilamidoetilamino)-propano-1-trietilamonio, 2-mercaptobenzimidazol y similares. Deseablemente, el componente inhibidor de ácido de la presente invención comprende un compuesto de amonio cuaternario aromático y, en particular, un haluro de quinolinio sustituido con arilo y, en particular, haluro de 1-bencilquinolinio.

En una composición líquida acuosa de pasivación de trabajo de acuerdo con la invención, la concentración de inhibidor de ácido orgánico se seleccionó para proporcionar una disolución reducida del sustrato metálico en el baño de trabajo sin interferir indebidamente con el grabado del sustrato que es necesario para depositar el recubrimiento de pasivación. En un baño de trabajo, la concentración de ácido orgánico inhibidor, medida como compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general  $(R)_4N^+X^-$ , como se ha descrito anteriormente, preferiblemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0.001, 0.0025, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.07, 0.08, 0.09, o 0.10 gramos por litro (de aquí en adelante usualmente abreviado como "g/L") de composición total e independientemente de manera preferible no es más que, con preferencia creciente en el orden dado, 2.0, 1.75, 1.50, 1.25, 1.0, 0.75, 0.50, 0.45, 0.40, 0.375, 0.30, 0.25, 0.20, o 0.15 g/L.

Generalmente, la efectividad de la composición de pasivado para conferir resistencia a la corrosión a una superficie metálica estará influenciada por el pH de la composición. Se pueden usar uno o más componentes de ajuste del pH (F) en las composiciones de acuerdo con la invención. El pH de la formulación de tratamiento de trabajo de acuerdo con la invención deberá ser de 0.5 a 5.0, más preferiblemente de 1.0 a 4.5 y lo más preferiblemente de 1.5 a 2.5. El pH puede ajustarse usando un componente de ajuste del pH tal como un ácido, tal como ácido fosfórico o un ácido carboxílico, tal como ácido acético, ácido cítrico y/o ácido glicólico, o una base tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidróxido amónico. En al menos una realización, se ha encontrado que el ácido málico y similares, tal como ácido D- o L-málico, y particularmente ácido DL-málico, son particularmente efectivos. Generalmente, se añaden ácidos a la composición para reducir el pH y optimizar su efectividad. Aunque tanto los ácidos orgánicos, tales como los ácidos hidroxiorgánicos, como también los ácidos inorgánicos pueden usarse, generalmente se preferirá usar un ácido mineral tal como un ácido que contiene fósforo (por ejemplo, ácido fosfórico). Los iones de fosfato del componente (A) pueden derivarse, total o en parte, de este ácido que contiene fósforo.

Otro componente opcional es (G) un componente de sustancias orgánicas disueltas, suspendidas establemente o ambas disueltas y suspendidas de manera estable, que reducen, y/o sustancias orgánicas producidas por reducción, de cromo hexavalente previamente presente en la composición para cromo trivalente. Preferiblemente, cualquier

reductor usado para convertir el contenido inicial de cromo hexavalente, si está presente, para cromo trivalente produce por sí mismo cuando se oxida sólo agua y productos gaseosos tales como dióxido de carbono, que escapan de las composiciones durante su fabricación. Sin embargo, algunos reductores o productos formados por oxidación del reductor pueden permanecer en una composición de acuerdo con la invención como componente opcional (G), tal como por ejemplo sorbitol y/o productos de reacción de sorbitol con otros ingredientes en la solución, que incluye pero no limitado a Cr (VI).

El componente opcional (H), al menos un compuesto metálico inorgánico disuelto puede incluirse por una variedad de razones tales como, a manera de ejemplo no limitante, para mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie de metal pasivada y/o para iniciar la deposición del recubrimiento. El compuesto de metal inorgánico disuelto es soluble en el baño de trabajo y los iones metálicos de los mismos pueden ser incorporados en el recubrimiento. Deseablemente, el componente (H) es soluble tanto en el baño de trabajo como en cualquier concentrado para hacer el baño de trabajo. Ejemplos adecuados del componente (H) incluyen óxidos y carbonatos de Co, Ni, Si y Zn. Deseablemente, las cantidades de Zn varían entre aproximadamente 50 ppm a 1500 ppm en el baño de trabajo. Independientemente, las cantidades de Co están deseablemente en el intervalo de 0,1-50 g/ L.

Para facilitar el procedimiento de recubrimiento, pueden usarse uno o más materiales que corresponden al componente opcional (I), al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un secuestrante, un agente humectante y un antiespumante. La selección de tipos y cantidades de tales materiales está dentro del conocimiento y habilidad de alguien de habilidad ordinaria en la técnica y puede hacerse sin experimentación indebida.

En un aspecto diferente de la invención, se proporciona un procedimiento de tratamiento de un sustrato metálico zincífero que comprende: opcionalmente, limpiar una superficie de dicho sustrato metálico a ser pasivada; poner en contacto la superficie del sustrato metálico a ser pasivado con una composición de pasivación como se describe aquí durante un tiempo suficiente para formar un recubrimiento sobre dicha superficie metálica y secar el recubrimiento. Este procedimiento puede incluir el paso de recubrir un sustrato metálico precursor, tal como un metal férreo, con un metal zincífero, creando de este modo una superficie de sustrato metálico a ser pasivada, antes de ponerse en contacto con la composición de pasivación. Opcionalmente, un procedimiento de acuerdo con la invención puede incluir un paso en la que el recubrimiento de pasivación sobre la superficie metálica se recubre con una capa protectora que comprende al menos un aglutinante orgánico.

Cuando se mencionan superficies metálicas galvanizadas en relación con la presente invención, se entiende que son superficies de material de acero galvanizado electrolíticamente o galvanizado por inmersión en caliente o incluso de aleación galvanizada, preferiblemente galvanizado electrolíticamente o galvanizado por inmersión en caliente. El uso de acero galvanizado, particularmente acero galvanizado electrolíticamente en forma de tira, ha crecido considerablemente en importancia en los últimos años. La expresión "acero galvanizado" en el contexto de la presente invención se entiende que abarca acero galvanizado electrolíticamente y también acero galvanizado por inmersión en caliente y también se aplica generalmente a aleaciones de acero galvanizado, aleaciones de zinc/níquel, aleaciones de zinc/hierro (Galvanneal™) y aleaciones de zinc/aluminio (GALFAN®, de Eastern Alloys, Inc., de Maybrook, Nueva York, Galvalume® de BIEC International, Inc. de Vancouver, Washington).

## Ejemplos

### Procedimiento de limpieza

Todos los paneles recubiertos, a menos que se especifique lo contrario, eran paneles G70 de 4"x 12" galvanizados por inmersión en caliente (HDG) de ACT Laboratories. Los paneles, a menos que se especifique lo contrario, se limpiaron por atomización con 2.5% en volumen en agua del grifo (vol./vol.) de Parcolene 1200 (comercialmente disponible de Henkel Corporation, Madison Heights, MI). La limpieza fue a 140°F durante 10-15 segundos. Los paneles se enjuagaron con agua caliente (aproximadamente 130°F) durante aproximadamente 15 segundos, se escurrieron durante 5 segundos en un rodillo liso y se secaron al aire.

### Procedimiento de recubrimiento

Todos los paneles se recubrieron, a menos que se indique lo contrario, mediante una línea horizontal de una de las composiciones de tratamiento cerca de la parte superior del panel y extendiendo luego el recubrimiento hacia abajo sobre la superficie del panel con una barra de extracción # 3. Todas las soluciones de tratamiento fueron a temperatura ambiente y se aplicaron a los paneles de temperatura ambiente a menos que se indique lo contrario.

### Procedimiento de prueba

La prueba de Neutral Salt Spray se realizó de acuerdo con ASTM B-117. Las pruebas de Stack y Cleveland se realizaron de acuerdo con procedimientos estándar de la industria como se conoce en la técnica.

El brillo de los paneles se midió usando un Novo-gloss™ Elcometer 402 con un ángulo de incidencia de luz de 60°. Cuanto mayor sea el resultado, más brillante será el revestimiento.

Resistividad: Se usó un medidor Loresta EP para medir la resistividad de los paneles recubiertos, y se realizó en modo manual a la escala más baja ( $\times 10^{-2}$ ), por ejemplo una lectura de  $0.011 \times 10^{-2} = 0.11$  miliohm. La resistividad es una medida de la capacidad del panel recubierto para disipar la electricidad estática. Cuanto menor sea la resistividad, mejor panel recubierto puede disipar la estática, lo cual es significativo en las industrias electrónicas. En cada caso, se realizaron ocho mediciones con lecturas  $< 1$  milliohm que son consideradas como un "paso". Se informa sobre el número de lecturas "pasadas" de las ocho mediciones realizadas.

### Ejemplo 1

Se prepararon nuevas formulaciones con cantidades variables de ácido fosfórico como sigue. Obsérvese que el uso de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  y HF juntos durante la reducción permite menores niveles de fosfato mientras se evita el lodo. Se utilizaron paneles de prueba SS para determinar el efecto en el equipo de fabricación:

Ej. 209B: 1375 g de agua DI, 960 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% (7.35 moles), 76.4 g de HF de rgt al 48% (1.82 moles), 360 g (3.6 moles) de  $\text{CrO}_3$ , 124.0 g de sorbitol al 70%, 80C/3h =  $< 1$ ppm Cr+6 después de calor. Peso total ajustado a 2880 g = 6.50% como Cr. 100: 2,04 de Cr:  $\text{PO}_4$

Ej. 210C: 1500g de agua DI, 816.7 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% (6.25 moles), 76.4 g de HF de rgt al 48% (1.82 moles), 360 g (3.6 moles) de  $\text{CrO}_3$ , 124.0 g de sorbitol al 70%, 80C/3h =  $< 1$ ppm Cr+6 después del calor. Peso total ajustado a 2880 g = 650% como Cr. Se observó una escala verde dura de  $\sim 1$ g en la línea de agua. 1.00:1.74 de Cr:  $\text{PO}_4$

Ej. 229A: 1600 g de agua DI, 720.0 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% (5.51 moles), 76.4 g de HF de rgt al 48% (1.82 moles), 561.6 g de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  al 25% (0.974 moles), 360 g (3.6 moles) de  $\text{CrO}_3$ , 124.0 g de sorbitol al 70%, 80C/3h =  $< 1$ ppm Cr+6 después del calor. Peso total ajustado a 3566g = 5.25% como Cr. Reactor muy limpio. Nota: paneles de 2x2" suspendidos durante la reducción y enfriamiento durante la noche. Aleaciones 304/316 = ausencia de efecto visual o pérdida de peso detectado. 1.00: 1.53 de Cr:  $\text{PO}_4$

Ej. 215A: 1500 g de agua DI, 624.0 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% (4.78 moles), 76.4 g de HF de rgt al 48% (1.82 moles), 561.6 g de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  al 25% (0.974 moles), 360 g (3.6 moles) de  $\text{CrO}_3$ , 124.0 g de sorbitol al 70%, 80C/3h =  $< 1$ ppm Cr + 6 después del calor. Peso total ajustado a 3566g = 5.25% como Cr. Reactor muy limpio. Nota: Paneles de 2x2" suspendidos durante la reducción. Aleaciones 304/316 = sin efecto visual ni pérdida de peso detectada. 1.00: 1.33 de Cr:  $\text{PO}_4$

Ej. 216E (Ej. comparativo 4): 1250 g de agua DI, 939.7 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% (7.20 moles), 360 g (3.6 moles) de  $\text{CrO}_3$ , 211.3 g de ácido glucónico al 50%, después de calentar 80C/2h =  $< 1$ ppm Cr+6 después de calentar. Algo de depósito en la línea de agua  $\sim 0.5$  g insolubles. Nota: 2x2" paneles de SS suspendidos durante la reducción. Aleaciones 304/316 = no se detecta efecto visual o pérdida de peso detectada. Después de ajustar el peso a 2791.0 g con agua DI, se mezcló en 1860.6 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (solución al 10%), 23.4 g de urea granulada, mezclado por 15 minutos y embotellado. 30 g en botella de plástico de 2 oz, evacuado por aire y 175F/90min de baño de calor y frío = no gaseado. 1.00: 2,00 de Cr:  $\text{PO}_4$

### Ejemplo 2

El inhibidor de ácido orgánico 1 (de aquí en adelante OAI 1) comprende haluros de quinolinio, que incluyen un haluro de arilquinolinio en cantidades de 9-11.25 % en peso.

El Inhibidor de ácido orgánico 3 (de aquí en adelante OAI 3) comprende 4% en peso de polímeros cuaternarios de polialquilenpoliamina arilhaluro con glioxal, 18.6% en peso de hexametilentetramina xHCl y 2% en peso de amina grasa etoxilada.

Ej. 230D: 769.23g Ej. Ej. 230E: 769.23g Ej. 210C + 150.0g 25%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  + 40.0g de ácido glicólico al 70% + 3.0g de OAI 1 + 37.77g de agua DI.

Ej. 230F: 952.38g Ej. 215A 40.0g de ácido glicólico al 70% + 3.0g OAI 1 + 4.62g de agua DI

Ej. 230G: 952.38g Ej. 229A + 40.0g de ácido glicólico al 70% + 3.0g OAI 1 + 4.62g de agua DI

Ej. 230H: 952.38g Ej. 229A + 3.0g OAI 1 + 44.62g de agua DI

**Ej. 242A:** 500g Ej. 230G + 0.156g ZnO (250ppm como Zn). Mezclar y dejar sentar por 24h

Los Ejemplos 230 E-H así como 242A coinciden con la presente invención.

## ES 2 626 805 T3

Prueba de los paneles recubiertos usando los Ejemplos 1-2

5 Después del recubrimiento con la composición de la solución de trabajo con el uso de una barra de arrastre de alambre enrollado # 3, cada panel (precalentado a 95°F) se dejó secar al aire.

Tabla B

		Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)			
		120	144	192	216
Panel	Fórmula	% de corrosión de paneles			
1	15% Ej. 2 (6020) Comp.	40.0	50.0	ND	ND
2	7.5% Ej. 2 (6020) Comp.	30.0	40.0	60	ND
3	15% Ej. 216E (Ej. 4 Comparativo)	80.0	ND	ND	ND
4	7.5% Ej. 216E (Ej. 4 Comparativo)	80.0	ND	ND	ND
7	15% Ej. 230D	5.0	15.0	20.0	30.0
8	7.5% Ej. 230D	5.0	10.0	20.0	20.0
9	15% Ej. 230E	5.0	5.0	10.0	20.0
10	7.5% Ej. 230E	40.0	40.0	50.0	ND
11	15% Ej. 230F	5.0	10.0	15.0	20.0
12	7.5% Ej. 230F	10.0	15.0	40.0	60.0
13	15% Ej. 230G	10.0	15.0	15.0	40.0
14	7.5% Ej. 230G	50.0	ND	ND	ND
15	15% Ej. 230H	40.0	50.0	ND	ND
16	7.5% Ej. 230H	60.0	ND	ND	ND

10 Prueba de los paneles recubiertos usando el ejemplo 2 con dispositivo de rodillo

15 Se recubrieron paneles G70 (HDG) galvanizados por inmersión en caliente de 4"x 12" de ACT Laboratories que usan las composiciones que se enumeran en la Tabla C, en diversas diluciones, que incluyen ejemplos comparativos comercialmente disponibles. Las composiciones se aplicaron usando manijas de ~1½ de un dispositivo de recubrimiento de rodillos acanalados para una mejor aproximación al uso industrial. Se usaron cuatro variaciones de calentamiento: Sin calor (NH); un precalentamiento de los paneles durante 60 seg con un soplador a ~95F (MH); un precalentamiento de los paneles durante 60 seg con un soplador ~ 110F (HH); o un post-recubrimiento de horneado en un horno de infrarrojos durante 12 seg (IR). El peso del recubrimiento se midió de acuerdo con el siguiente procedimiento: Método analítico de Henkel 305B: una máquina de fluorescencia de rayos X Portaspec Modelo 2501. El panel recubierto se colocó en el Portaspec y se realizaron "recuentos" de cromo, y se compararon con los "recuentos" para un control que tenía un peso de recubrimiento y contenido de cromo conocidos. En base a los recuentos proporcionales, por encima de la medición de fondo, que se tomó de la pieza en

## ES 2 626 805 T3

bruto, se calculó el peso del recubrimiento. Las evaluaciones de brillo y resistividad se realizaron en la parte inferior de cada panel de acuerdo con el procedimiento aquí indicado.

Tabla C

		% en peso	Calor	Peso de recubrimiento <sup>1</sup>	Resistividad <1 mohm	Brillo <sup>2</sup>
					# de paneles que pasaron de 8	Prom. de cinco
9	Ej. 4 Comp.	30	NH	5.80	5	87
10		"	MH	4.67	7	114
11		"	HH	4.56	7	121
12		"	IR	5.69	7	124
17	Ej. 2 Comp.	30	NH	5.10	4	17.2
18		"	MH	4.41	5	61.0
19		"	HH	4.00	7	110
20		"	IR	5.04	6	29.9
25	Ej.230G	30	NH	3.54	7	120
26		"	MH	2.86	8	96.0
27		"	HH	2.50	8	102
28		"	IR	3.80	8	110
33	Ej. 242A	30	NH	3.70	8	122
34		"	MH	2.92	8	106
35		"	HH	2.75	8	102
36		"	IR	3.72	8	115

<sup>1</sup> factor usado = 1000 conteo/mg, <sup>2</sup> brillo únicamente limpio = 192.

5

Los paneles recubiertos de acuerdo con la Tabla C se expusieron por Atomización de Sal Neutral de acuerdo con ASTM B117. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla D.

10

Tabla D

Panel	Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)						
	24	48	72	96	168	264	552
% de corrosión de paneles							
9	10.0	15.0	15.0	20.0	50.0	ND	ND
10	1.0	2.0	10.0	10.0	20.0	80.0	ND
11	5.0	10.0	15.0	20.0	50.0	ND	ND
12	5.0	10.0	15.0	20.0	50.0	ND	ND
18	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	70.0	ND
19	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	60.0	ND
20	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	70.0	ND
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	100.0
26	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	15.0	100.0
27	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	15.0	100.0

ES 2 626 805 T3

28	0.0	1.0	1.0	1.0	5.0	20.0	100.0
33	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	2.0	100.0
34	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	5.0	100.0
35	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	10.0	100.0
36	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	15.0	100.0

Los paneles recubiertos de acuerdo con la Tabla C se ensayaron en cuanto a resistencia a la corrosión al apilamiento. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla E.

5

Tabla E

Panel	Recubrimiento de la Tabla E	Tiempo de exposición de la prueba de apilamiento (h)											
		168	336	504	672	840	1008	1176	1344	1512	1680	1848	2016
		% corrosión de paneles											
9	9	1.0	nr	15	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0	30.0
10		1.0	nr	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0	30.0
11	10	0.1	nr	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
12		0.1	nr	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
13	11	0.0	nr	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
14		0.0	nr	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
15	12	1.0	nr	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
16		1.0	nr	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
27	18	0.0	nr	30.0	30.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
28		0.0	nr	30.0	30.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
29	19	0.1	nr	15.0	30.0	50.0	ND						
30		0.1	nr	15.0	30.0	50.0	ND						
31	20	1.0	nr	10.0	15.0	50.0	ND						
32		1.0	nr	10.0	15.0	50.0	ND						
41	25	0.0	nr	1.0	5.0	5.0	5.0	10.0	20.0	50.0	ND	ND	ND
42		0.0	nr	1.0	5.0	5.0	5.0	10.0	20.0	50.0	ND	ND	ND
43	26	0.0	nr	1.0	5.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND
44		0.0	nr	1.0	5.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND
45	27	0.0	nr	1.0	5.0	5.0	10.0	20.0	50.0	ND	ND	ND	ND
46		0.0	nr	1.0	5.0	5.0	10.0	20.0	50.0	ND	ND	ND	ND
47	28	0.0	nr	1.0	5.0	5.0	5.0	20.0	50.0	ND	ND	ND	ND
48		0.0	nr	1.0	5.0	5.0	5.0	20.0	50.0	ND	ND	ND	ND
57	33	0.0	nr	1.0	5.0	15.0	30.0	30.0	30.0	60.0	ND	ND	ND
58		0.0	nr	1.0	5.0	15.0	30.0	30.0	30.0	60.0	ND	ND	ND
59	34	0.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0	ND	ND	ND
60		0.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0	ND	ND	ND
61	35	0.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND
62		0.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND
63	36	1.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND
64		1.0	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND	ND	ND	ND

Tenga en cuenta que la prueba de apilamiento usa tanto la parte superior como la inferior del mismo panel en la misma prueba.

10

**Ejemplo 3**

Se prepararon nuevas formulaciones como sigue:

5 Ej. 244A: 500g Ej. 230H + 0.156g de ZnO (250ppm como Zn). Mezclar y dejar envejecer por 24h.

Ej. 244B: 500g Ej. 242A + 12.8g 75% H3PO4. Mezclar y dejar envejecer por 24h.

Ej. 244C: 421g Ej. 230H + 10.79g 75% H3PO4 + 0.131g ZnO (250ppm como Zn). Mezclar y dejar envejecer por 24h.

10

Ej. 230G: como Ej. 242A, pero no Zn

Se repitió el procedimiento para el recubrimiento y ensayo del Ejemplo 2 (con dispositivo de rodillos) con paneles nuevos que usan las formulaciones citadas anteriormente. Los resultados de la prueba se muestran en las Tablas F, G y H. Los Ejemplos 244 A-C así como 230G coinciden con la presente invención.

15

Tabla F

		% en peso	Calor	Peso de recubrimiento <sup>1</sup>	Resistividad <1 mohm	Brillo <sup>2</sup>
					# de paneles que pasaron de 8	Prom. de cinco
1	Ej. 244A	20	NH	2.17	8	102
2		"	MH	1.79	8	126
3		"	HH	1.51	8	148
4		"	IR	2.03	8	101
9	Ej. 244B	20	NH	2.06	8	110
10		"	MH	1.73	8	126
11		"	HH	1.66	8	109
12		"	IR	2.12	8	99
17	Ej. 244C	20	NH	2.03	8	115
18		"	MH	1.67	8	121
19		"	HH	1.48	8	149
20		"	IR	2.27	8	101
25	Ej. 230G	20	NH	2.25	8	112
26		"	MH	1.64	8	112
27		"	HH	1.51	8	121
28		"	IR	2.19	8	93
37	Ej. 242A	20	NH	2.21	8	109
38		"	MH	1.69	8	127
39		"	HH	1.59	8	135
40		"	IR	2.35	8	95

<sup>1</sup> factor usado = 1000 conteo/mg, <sup>2</sup> brillo únicamente limpio = ND (~ 200)

Tabla G

Panel	Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)			
	24	48	72	384
	% corrosión de paneles			
1	0.1	1	2.0	100.0
2	0.1	0.1	2.0	100.0
3	5.0	10.0	30.0	100.0

ES 2 626 805 T3

4	1.0	1.0	5.0	100.0
9	0.0	0.0	0.0	90.0
10	0.0	0.0	0.0	100.0
11	0.0	0.1	1.0	100.0
12	0.0	0.0	0.0	80.0
17	0.1	1.0	5.0	90.0
18	0.1	1.0	10.0	100.0
19	5.0	20.0	40.0	100.0
20	1.0	2.0	20.0	100.0
25	1.0	1.0	2.0	90.0
26	0.1	0.1	1.0	100.0
27	1.0	2.0	5.0	100.0
28	0.1	1.0	1.0	90.0
37	0.0	0.0	1.0	90.0
38	0.0	0.0	0.0	100.0
39	1.0	1.0	2.0	100.0
40	0.0	0.0	0.0	90.0

Tabla H

Panel	Recubrimiento de la Tabla H	Tiempo de exposición de la prueba de apilamiento (h)							
		168	336	504	672	840	1008	1176	1344
		% de corrosión de paneles							
1	1	nr	10.0	10.0	15.0	15.0	30.0	60.0	ND
2		nr	10.0	10.0	15.0	15.0	30.0	60.0	ND
3	2	nr	1.0	5.0	15.0	20.0	50.0	ND	ND
4		nr	1.0	5.0	15.0	20.0	50.0	ND	ND
5	3	nr	1.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND	ND
6		nr	1.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND	ND
7	4	nr	1.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND	ND
8		nr	1.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND	ND
17	9	nr	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	40.0	60.0
18		nr	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	40.0	60.0
19	10	nr	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	40.0	60.0
20		nr	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	40.0	60.0
21	11	nr	1.0	5.0	5.0	20.0	50.0	ND	ND
22		nr	1.0	5.0	5.0	20.0	50.0	ND	ND
23	12	nr	1.0	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	60.0
24		nr	1.0	1.0	1.0	5.0	15.0	30.0	60.0
33	17	nr	5.0	5.0	10.0	15.0	30.0	40.0	50.0
34		nr	5.0	5.0	10.0	15.0	30.0	40.0	50.0
35	18	nr	1.0	5.0	5.0	15.0	30.0	30.0	50.0
36		nr	1.0	5.0	5.0	15.0	30.0	30.0	50.0
37	19	nr	5.0	5.0	5.0	20.0	40.0	50.0	ND
38		nr	5.0	5.0	5.0	20.0	40.0	50.0	ND
39	20	nr	5.0	5.0	5.0	10.0	40.0	50.0	ND
40		nr	5.0	5.0	5.0	10.0	40.0	50.0	ND

## ES 2 626 805 T3

49	25	nr	5.0	10.0	10.0	20.0	20.0	30.0	50.0
50		nr	5.0	10.0	10.0	20.0	20.0	30.0	50.0
51	26	nr	1.0	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0
52		nr	1.0	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0
53	27	nr	1.0	5.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND
54		nr	1.0	5.0	5.0	10.0	30.0	50.0	ND
55	28	nr	1.0	10.0	10.0	10.0	30.0	30.0	50.0
56		nr	1.0	10.0	10.0	10.0	30.0	30.0	50.0
73	37	nr	1.0	1.0	5.0	15.0	20.0	30.0	50.0
74		nr	1.0	1.0	5.0	15.0	20.0	30.0	50.0
75	38	nr	1.0	5.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND
76		nr	1.0	5.0	10.0	15.0	30.0	50.0	ND
77	39	nr	1.0	5.0	10.0	15.0	50.0	ND	ND
78		nr	1.0	5.0	10.0	15.0	50.0	ND	ND
79	40	nr	1.0	5.0	10.0	15.0	30.0	40.0	50.0
80		nr	1.0	5.0	10.0	15.0	30.0	40.0	50.0

5 Se encontró una mejora significativa en la rata de disolución del zinc en los baños cuando se usaron inhibidores de ácidos orgánicos de acuerdo con la invención en el baño sin efecto significativo sobre el comportamiento de la corrosión. Tanto el ácido glicólico como el  $H_2SiF_6$  aumentan la resistencia a la corrosión al tiempo que mantienen una baja resistividad. Un resultado sorprendente fue que una pequeña cantidad de Zn en el baño mejoró la resistencia a la atomización de sal, lo que no se predijo en base a la comprensión previa de los niveles crecientes de Zn en los baños de trabajo, que causan una reducción en la calidad del recubrimiento. Se observa consistentemente una buena resistividad y resistencia a la corrosión siempre que se emplea tanto  $H_2SiF_6$  como ácido glicólico. Ahora un pasivado libre de cobalto y nitrato, con un nivel de fluoruro lo suficientemente bajo como para evitar el ataque a las aleaciones de acero inoxidable, puede superar a los productos comerciales, mientras evita sustancialmente estos peligros.

### Ejemplo 4

15 Ej. 248A (similar al concentrado del Ej. 229A, método optimizado): 1600g de agua DI, 1.16g de polvo ZnO, 720.0g de  $H_3PO_4$  al 75% (5.51 moles), 76.4g de HF de rgt al 48% (1.82 moles) nota: ZnO ahora disuelto, 561.6g de  $H_2SiF_6$  al 25% (0.974 moles), 360g de  $CrO_3$  (3.6 moles), 124.0g de sorbitol al 70%, 80C/3h = <1ppm Cr+6 después del calor. Peso total ajustado a 3566g = 5.25% como Cr. Reactor muy limpio.

20 Se prepararon nuevas formulaciones como sigue:

Ej. 267A: 952.9g Ej. 248A, 40.0g de ácido glicólico, 4.1g de agua desionizada, 3.0g de OAI 1, mezclar y dejar envejecer por 24h.

25 Ej 267B: 180.0g Ej 267A, 3.5g de polioxietileno (12) cocoamina CAS 77-92-9

Ej 267C: 180.0g Ej 267A, 7.2g de colágeno hidrolizado CAS 68410-45-7

30 Ej. 268A (como Ej 267A, pero dejó de lado el ácido glicólico): 952.9g de Ej. 248A, 4.1g de agua desionizada, 3.0g de OAI 1, mezclar y dejar envejecer por 24h

Ej. 268B: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido cítrico anhidro

35 Ej. 268C: 172.8g Ej 268A, 7.2g de dihidrato de ácido oxálico

Ej. 268D: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido D-tartárico

Ej. 268E: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido succínico (no todo se disuelve)

40 Ej. 268F: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido maleico

Ej. 268G: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido malónico

## ES 2 626 805 T3

Ej. 268H: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido DL-málico

Ej. 268I: 172.8g Ej 268A, 7.2g 40% de ácido fítico

5

Ej. 268J: 172.8g Ej 268A, 7.2g de ácido sulfámico

Se repitió el procedimiento para el recubrimiento del ejemplo 2 (con dispositivo de rodillos) con paneles nuevos usando las formulaciones anteriormente citadas. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla I, J y K y L. Los Ejemplos 267 A-C así como 268B, 268D y 268H coinciden con la presente invención.

10

Tabla I

		% en peso	Peso de recubrimiento <sup>1</sup>	Brillo <sup>2</sup>
1	Ej. 267A	30	3.43	198
2	Ej. 267A	25	2.76	200
3	Ej. 267A	20	2.17	180
4	Ej. 267B	"	4.16	106
5	Ej. 267C	"	2.84	112
6	Ej. 268B	"	2.14	168
7	Ej. 268C	20	2.17	182
8	Ej. 268D	"	2.11	188
9	Ej. 268E	"	2.16	180
10	Ej. 268F	"	2.29	116
11	Ej. 268G	20	2.09	184
12	Ej. 268H	"	2.50	173
13	Ej. 268I	"	2.20	137
14	Ej. 268J	"	2.07	130
15	Ej. 216E (Ej. 4 Comparativo):	25	3.61	188

<sup>1</sup> factor usado = 1000 conteo/mg, <sup>2</sup> brillo únicamente limpio = ND (~ 200)

Tabla J

Panel	Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)			
	24	48	96	168
	% de corrosión of paneles			
1	2.0	5.0	15.0	25.0
2	1.0	5.0	15.0	20.0
3	0.0	0.0	5.0	20.0
4	0.0	0.0	1.0	1.0
5	0.0	0.0	1.0	5.0
6	15.0	30.0	ND	ND
7	10.0	20.0	ND	ND
8	2.0	10.0	25.0	35.0
9	10.0	30.0	ND	ND
10	5.0	15.0	30.0	40.0

ES 2 626 805 T3

11	5.0	10.0	25.0	40.0
12	1.0	5.0	10.0	15.0
13	5.0	20.0	2.0	90.0
14	20.0	50.0	ND	ND
15	30.0	60.0	ND	ND

Tabla K

Panel	Recubrimiento de la tabla H	Tiempo de exposición de la prueba de apilamiento (h)					
		168	336	504	672	840	1008
1	1	nr	0.0	0.0	1.0	1.0	30.0
2		nr	0.0	0.0	1.0	1.0	30.0
3	2	nr	1.0	1.0	1.0	10.0	40.0
4		nr	1.0	1.0	1.0	10.0	40.0
5	3	nr	0.0	0.0	1.0	5.0	50.0
6		nr	0.0	0.0	1.0	5.0	50.0
7	4	nr	0.0	0.0	0.0	0.1	50.0
8		nr	0.0	0.0	0.0	0.1	50.0
9	5	nr	0.0	0.0	5.0	5.0	40.0
10		nr	0.0	0.0	5.0	5.0	40.0
11	6	nr	0.0	0.0	0.0	10.0	50.0
12		nr	0.0	0.0	0.0	10.0	50.0
13	7	nr	0.0	0.0	0.0	10.0	50.0
14		nr	0.0	0.0	0.0	10.0	50.0
15	8	nr	0.0	0.0	1.0	10.0	50.0
16		nr	0.0	0.0	1.0	10.0	50.0
17	9	nr	0.0	0.0	1.0	10.0	50.0
18		nr	0.0	0.0	1.0	10.0	50.0
19	10	nr	0.0	0.0	1.0	5.0	30.0
20		nr	0.0	0.0	1.0	5.0	30.0
21	11	nr	0.0	0.0	10.0	10.0	50.0
22		nr	0.0	0.0	10.0	10.0	50.0
23	12	nr	0.0	0.0	1.0	15.0	100.0
24		nr	0.0	0.0	1.0	15.0	100.0
25	13	nr	0.0	0.0	1.0	15.0	100.0
26		nr	0.0	0.0	1.0	15.0	100.0
27	14	nr	0.0	0.0	1.0	10.0	100.0
28		nr	0.0	0.0	1.0	10.0	100.0
29*	15	nr	30.0	30.0	50.0	ND	ND
30*		nr	30.0	30.0	50.0	ND	ND

\* Datos extraños en base a resultados anteriores. Ej. 216E hace usualmente muy bien en pila

Tabla Ib

		% en peso	Peso de recubrimiento <sup>1</sup>	Brillo <sup>2</sup>	Resistividad <1 mohm <sup>3</sup>
1	Ej. 267A	20	2.36	173	4
2	Ej. 216E (Ej. 4 Comparativo):	25	3.71	204	7

<sup>1</sup> factor usado = 1000 conteo/mg, <sup>2</sup> brillo únicamente limpio = 309, <sup>3</sup> fuera de 8 pruebas

Tabla Jb

Panel	Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)				
	24	48	72	96	168
	% de corrosión de paneles				
1	0.0	1.0	5.0	10.0	30.0
2	15.0	30.0	80.0	ND	ND

5

Tabla Kb

Panel	Recubrimiento de la tabla H	Tiempo de exposición de la prueba de apilamiento (h)					
		168	336	504	672	840	1008
1	1	0.0	10.0	10.0	40.0	50.0	ND
2		0.0	10.0	10.0	40.0	50.0	ND
3	2	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
4		0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0

Tabla L

Panel	Prueba de Cleveland (h)				
	168	336	504	840	1008
	% de corrosión de paneles				
1	0.1	0.1	2.0	5.0	5.0
2	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0

10 **Ejemplo 5**

15 Cortar el sustrato Galvalume™ en secciones de 4x12x0.024". Éstas luego se limpiaron por atomización en Ridolina 321(sin grabar) al 4% a 150°F durante 45 segundos, 15 segundos de HWR, espátula y secado por soplado. Debido a que algunos paneles mostraban un desmolde parcial, se le dio un paño con IPA y se secó usando superficies de paño limpias separadas para cada panel. Se repitió el procedimiento para el recubrimiento del ejemplo 2 (con dispositivo de rodillos) con paneles Galvalume™ usando dos de las formulaciones citadas anteriormente. Estos paneles recubiertos se muestran en las Tablas M, N, O y P. El Ejemplo 267 A coincide con la presente invención.

Tabla M

		% en peso	Peso de recubrimiento	Brillo <sup>2</sup>	Resistividad <1 mohm <sup>3</sup>
1	Ej. 267A	20	1.83	83	8
2	Ej. 267A	20	1.93	ND	8
3	Ej. 216E (Ej. 4 Comparativo):	25	3.85	82	8
4	Ej.216E (Ej. 4 Comparativo):	25	3.90	ND	8

<sup>1</sup> factor usado = 1000 conteo/mg, <sup>2</sup> brillo únicamente limpio = 84, <sup>3</sup> fuera de 8 pruebas

20

Tabla N

	Tiempo de exposición de atomización de sal neutral (h)			
Panel	24	48	96	168
	% de corrosión de paneles			
1	0.0	0.0	1.0	1.0
2	1.0	1.0	1.0	1.0
3	0.0	0.0	0.1	5.0
4	0.0	0.0	0.1	1.0

Tabla O

Panel	Recubrimiento de la tabla H	Tiempo de exposición de la prueba de apilamiento (h)					
		168	336	504	672	840	1008
1	1	0.0	0.0	60.0	ND	ND	ND
2		0.0	0.0	60.0	ND	ND	ND
3	2	0.0	40.0	80.0	ND	ND	ND
4		0.0	40.0	80.0	ND	ND	ND
3	3	90.0	ND	ND	ND	ND	ND
5		90.0	ND	ND	ND	ND	ND
6	4	90.0	ND	ND	ND	ND	ND
7		90.0	ND	ND	ND	ND	ND

5

Tabla P

	Prueba de Cleveland (h)				
Panel	168	336	504	840	1008
	% de corrosión de paneles				
1	0.0	0.0	0.0	0.1	5.0
2	0.0	0.0	0.0	0.1	2.0
3	2.0	15.0	30.0	ND	ND
4	10.0	40.0	80.0	ND	ND

10

Los resultados muestran una composición de Cr+3 fácil de fabricar y rentable que comprende una combinación de fosfato, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, HF a niveles para inhibir el ataque de acero inoxidable (ensayo de aleación 304/316), ácido hidroxicarboxílico y un inhibidor de disolución de zinc orgánico.

15

En ciertas realizaciones, la rata de uso optimizada (peso de recubrimiento de Cr) parece ser 30-40% menor que los productos actualmente disponibles. En ciertas realizaciones, además al ácido glicólico, ácido DL-málico parece proporcionar efectos beneficiosos. El ácido DL-málico también puede ayudar a eliminar el contenido de COV que puede ser detectado como un resultado del ácido glicólico en la fórmula. En ciertas realizaciones, la adición de una amina o polipéptidos grasos etoxilados en la forma de colágeno hidrolizado puede dar como resultado un aumento significativo de la atomización salina y del rendimiento de apilamiento. En ciertas realizaciones, puede proporcionarse un agente antiespumante, tal como Surfynol® DF-70.

5 Se ha encontrado que en al menos ciertas realizaciones, el uso de inhibidores con las composiciones ayuda a mantener la composición de recubrimiento lo máximo posible a lo largo de toda la longitud de la bobina metálica (el mismo nivel de zinc desde el primer pie hasta el último) y cualquier bobina adicional. Se cree que una pequeña cantidad de un inhibidor efectivo puede prevenir hasta un 99+% de la acumulación de zinc vista normalmente sin inhibidor.

10 En al menos ciertas realizaciones, tales como el ejemplo 5, la composición ha demostrado un rendimiento mejorado en Galvalume™ en comparación con una pasivada comercial que contiene nitrato, incluso en pruebas de apilamiento y remojo. Se cree que evitar una fórmula que contiene nitratos puede permitir una fabricación segura y de bajo costo, ya que todo el contenido de Cr+3 puede derivarse de una reducción de ácido crómico, en lugar de una solución de Cr(NO)3 preparada. El nitrato en la fórmula también puede reaccionar con sustancias orgánicas residuales o añadidas, produciendo posteriormente gas NO.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de pasivación para tratar un sustrato metálico, la composición de pasivación que comprende agua y los siguientes componentes:
- 5 iones de fosfato disueltos;  
iones de cromo trivalente disueltos;  
aniones disueltos de al menos un fluoruro complejo del elemento Si; y  
un compuesto de amonio cuaternizado como un inhibidor orgánico;
- 10 en el que la mezcla contiene menos de 0.04 por ciento en peso de cromo hexavalente y además incluye un ácido hidroxibásico.
2. La composición de pasivación de la reivindicación 1, en la que la proporción en peso de ión de fosfato a ión de cromo trivalente varía de 0.10: 1.0 a 7.5: 1.0, preferiblemente de 0.650: 10 a 2.5: 1.0.
- 15 3. La composición de pasivación de la reivindicación 1, en la que el compuesto de amonio cuaternizado comprende al menos uno de un anillo que contiene átomos de nitrógeno que tiene una cantidad de átomos de carbono en el anillo de 5 a 14.
- 20 4. La composición de pasivación de la reivindicación 3, en el que el anillo que contiene átomos de nitrógeno incluye un haluro o hidróxido de arilquinolinio.
5. La composición de pasivación de la reivindicación 1, que comprende además iones de fluoruro libres disueltos y:
- 25 al menos un primer aditivo seleccionado de un grupo que consiste en un compuesto metálico inorgánico disuelto, una composición orgánica capaz de reducir un ión de cromo hexavalente, cuando está presente antes de mezclar la mezcla, para un ión de cromo trivalente, y una composición de ajuste del pH.
6. La composición de pasivación de la reivindicación 5, que comprende además:
- 30 al menos un segundo aditivo seleccionado de un grupo que consiste en un secuestrante, un agente humectante y un antiespumante.
7. La composición de pasivación de la reivindicación 1, en la que:
- 35 el ion de cromo trivalente está presente en la composición en un intervalo de 1 g/L a 75 g/L;  
el ion de fosfato está presente en la composición en un intervalo de 2 g/L a 400 g/L;  
el ion de fluorometalato está presente en la composición en un intervalo de 0.5 g/L a 60 g/L; y la composición tiene un pH de 0.5 a 5.0.
- 40 8. La composición de pasivación de la reivindicación 7, en la que el compuesto de amonio cuaternizado tiene una cantidad que varía de 0.001 g/L a 2 g/L en la composición.
9. Un artículo de metal recubierto que comprende: un sustrato metálico zincíferoso que tiene un recubrimiento sobre el mismo, el recubrimiento que comprende el producto seco de la composición de pasivación de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 45 10. Un método para producir un recubrimiento de pasivación sobre un sustrato metálico, donde el método comprende:
- 50 poner en contacto un sustrato metálico con una composición de pasivación por un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para formar un recubrimiento de pasivación sobre el sustrato metálico, la composición de pasivación que comprende agua y los siguientes componentes:
- 55 iones de fosfato disueltos;  
iones de cromo trivalente disueltos;  
aniones disueltos de al menos un fluoruro complejo del elemento Si; y  
un compuesto de amonio cuaternizado como un inhibidor orgánico;
- 60 en el que la mezcla contiene menos de 0.04 por ciento en peso de cromo hexavalente y además incluye un ácido hidroxibásico.