

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 079**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 18/31 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

C23C 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2010 PCT/EP2010/067448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10776723 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2507408**

54 Título: **Procedimiento de pretratamiento de múltiples etapas para piezas de construcción metálicas con superficies de cinc y hierro**

30 Prioridad:

04.12.2009 DE 102009047522

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

15.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
KRÖMER, JENS;
FRISTAD, WILLIAM, E. y
MAECHEL, HELENE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 642 079 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

Procedimiento de pretratamiento de múltiples etapas para piezas de construcción metálicas con superficies de cinc y hierro

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de múltiples etapas usando una composición acuosa ácida, libre de cromo (A) para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero y/o de acero galvanizado, que comprende iones metálicos (M) seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño. Además se refiere la invención a superficies metálicas de hierro que presentan un sistema de capa pasivada que contiene al menos 30 mg/m² de níquel y al menos 10 mg/m² de zirconio, titanio y/o hafnio así como azufre, encontrándose níquel al menos en un 30 % en átomos en forma metálica, que pueden obtenerse en un procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Los agentes anticorrosivos que representan una solución acuosa ácida de fluorocomplejos se conocen desde hace tiempo y sustituyen a los procedimientos de cromatización usados desde hace tiempo en el estado de la técnica para el pretratamiento de pasivación. Últimamente se discuten los agentes de protección frente a la corrosión de este tipo, que generan únicamente una capa de conversión delgada sobre las superficies metálicas tratadas, también como sustituto para procedimientos de fosfatación y en particular se usan en la industria de suministro de componentes para automóviles, para sustituir el procedimiento de fosfatación de múltiples etapas, que está unido a altas conversiones de materia, por procedimientos con conversión de materia más baja y más bajo gasto técnico de procedimiento. Por regla general contienen las soluciones de este tipo de fluorocomplejos otros principios activos de protección frente a la corrosión, que mejoran adicionalmente la acción de protección frente a la corrosión y la adherencia de lacas.

25 Por ejemplo describe el documento WO 07/065645 composiciones acuosas que contienen fluorocomplejos de entre otros titanio y/o zirconio, estando contenido adicionalmente otro componente que se selecciona de: iones nitrato, iones cobre, iones plata, iones vanadio o vanadato, iones bismuto, iones magnesio, iones cinc, iones manganeso, iones cobalto, iones níquel, iones estaño, sistemas de tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores, o derivados de tales ácidos carboxílicos, partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 µm.

35 Existe una necesidad de agilizar adicionalmente el pretratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas y de conducirlo hasta las características de eficacia en cuanto a la protección frente a la corrosión y la adherencia de lacas de una fosfatación tricatómica de cinc. Según esto ya no es decisivo únicamente el número de las etapas de procedimiento individuales para el éxito de un pretratamiento, sino la actuación del revestimiento en particular en cuanto al pretratamiento de piezas de construcción que están compuestas de los materiales acero, acero galvanizado y aluminio.

40 Por el documento de solicitud de patente WO 2009045845 se conoce un pretratamiento de metalización sin corriente externa antes de un tratamiento de conversión a base de zirconio de superficies metálicas, en particular de acero y acero galvanizado. Según esto se realiza antes del tratamiento de conversión un pretratamiento con una composición acuosa ácida que contiene sales solubles en agua de metales electropositivos seleccionados de níquel, cobre, plata y/o oro. Una composición de este tipo para la metalización puede contener adicionalmente agentes desespumantes y agentes humectantes. Con el uso de sales de cobre poco solubles se propone en el documento WO 2009045845 usar agentes formadores de complejo para aumentar la concentración de iones cobre en la composición de metalización. Se muestra que la metalización propuesta en el documento WO 2009045845 antes de un tratamiento de conversión no se equipara con aquella adherencia de lacas y estabilidad frente a la corrosión que puede conseguirse mediante una fosfatación con cinc y posterior lacado por inmersión.

50 Se conocen procedimientos de múltiples etapas similares por los documentos WO 2008135478 y WO 2009041616. El documento de solicitud de patente US 5032236 describe la formación de capa electrolítica sobre superficies de acero para la formación de revestimientos negros usando electrolitos en gran parte libres de cromo(VI) que contienen al menos 50 g/l de iones cinc así como al menos 50-300 g/l de cationes metálicos seleccionados de cationes de los elementos hierro, cobalto y/o níquel. Adicionalmente puede contener la composición acuosa cationes metálicos electropositivos de los elementos cobre, plata, estaño y/o bismuto. Otras partes constituyentes de las composiciones divulgadas en el documento US 5032236 para la formación de capa electrolítica son compuestos ionógenos, que mejoran la formación de capa, entre otras cosas son adecuados para ello compuestos de azufre inorgánicos y orgánicos. De acuerdo con la enseñanza del documento US 5032236 puede seguir a una formación de capa electrolítica de este tipo una cromatización y a continuación la deposición de una laca de inmersión para la construcción de un sistema de capa que protege frente a la corrosión sobre superficies de acero, ofreciendo las superficies de acero revestidas de acuerdo con esta secuencia de procedimiento una buena protección frente a la corrosión con buenos valores de adherencia de lacas. Como inconveniente de este procedimiento electrolítico resultan por un lado el consumo de energía eléctrica y por otro lado las altas concentraciones necesarias para el procedimiento de las partes constituyentes ionógenas, que requieren el uso de estabilizadores de baño y un cuidado del baño mecánicamente costoso con respecto a la regeneración de sus componentes activos y la eliminación de lodos de metales pesados inevitables.

Por el documento US 4278477 deduce el experto una composición acuosa alcalina que contiene cationes metálicos seleccionados de iones de los elementos cobalto, níquel, hierro y/o estaño en una cantidad de 0,01-1 g/l, un agente formador de complejo seleccionados de pirofosfato y/o ácido nitrilotriacético para impedir la precipitación de sales de metales pesados poco solubles así como opcionalmente un agente de reducción, preferentemente sulfito. Las composiciones alcalinas de este tipo son adecuadas de acuerdo con la enseñanza del documento US 4278477 para el revestimiento sin corriente externa de superficies de cinc, presentando una superficie de cinc revestida de esta manera tras cromatización y aplicación de un sistema de laca una alta estabilidad frente a la corrosión con buenos valores de adherencia de lacas. Debido a las bajas concentraciones iónicas y la presencia del agente formador de complejo se garantiza una alta estabilidad del baño. Sin embargo no permite el procedimiento divulgado en el documento US 4278477 ningún pretratamiento satisfactorio de superficies de acero y las composiciones contienen cantidades relativamente altas de fosfatos complejantes y/o ácido nitrilotriacético, que son preocupantes desde puntos de vista ecológicos. En el estado de la técnica no existe según esto ningún procedimiento de múltiples etapas para el pretratamiento de protección frente a la corrosión de superficies tanto de cinc como de acero, que sea al menos equivalente con respecto a la acción de protección frente a la corrosión y las propiedades de adherencia de lacas a una fosfatización tricatiónica de cinc y pueda hacerse funcionar de manera cuidadosa con el medioambiente.

El objetivo de la presente invención consiste según esto en establecer un procedimiento para el pretratamiento de protección frente a la corrosión, que sea adecuado para la aplicación posterior de sistemas de laca orgánicos, que no comprenda ninguna etapa de procedimiento electrolítica y en el que para una protección frente a la corrosión eficaz sea suficiente la deposición de cantidades bajas de componentes activos, sin que se depositen cantidades significativas de estos componentes activos mediante reacciones de precipitación de manera condicionada por el procedimiento en el baño de tratamiento y eventualmente deban procesarse. Adicionalmente debía ser posible dotar, en un procedimiento de acuerdo con la invención, distintas superficies metálicas de una pieza de construcción, que representan superficies de acero, acero galvanizado y aluminio, en cierto modo de un revestimiento de protección frente a la corrosión, que fuera al menos equivalente a una fosfatización tricatiónica de cinc.

Este objetivo se soluciona por un procedimiento de múltiples etapas de acuerdo con la reivindicación 1.

Si se tratan en el procedimiento de acuerdo con la invención piezas de construcción metálicas que comprenden acero y acero galvanizado con una composición (A) de acuerdo con la invención, estando constituida la superficie de la pieza de construcción metálica al menos en un 10 % por superficies de acero galvanizado, entonces se encuentra el valor de pH preferentemente en un intervalo de 4,0 a 6,8, de manera especialmente preferente en un intervalo de 5,0 a 6,8, en particular en el intervalo de 6,0 a 6,8.

De acuerdo con la invención, la composición (A) está libre de cromo, cuando están contenidos menos de 10 ppm, preferentemente menos de 1 ppm de cromo, en particular absolutamente nada de cromo(VI).

Mediante el tratamiento sin corriente externa de las superficies metálicas tras la etapa de desengrasado y antes o tras el tratamiento de pasivación del procedimiento de acuerdo con la invención con una composición (A) se origina una deposición de los iones metálicos (M) (componente activo) sobre las superficies metálicas. La formación de capa se realiza a este respecto al menos parcialmente en forma de fases metálicas de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño.

La deposición formadora de capa de los iones metálicos (M) en presencia del compuesto soluble en agua que actúa de manera reductora que contiene azufre en un estado de oxidación inferior a +6 se inhibe en presencia de iones cinc. La composición (A) de acuerdo con la invención contiene por tanto menos de 10 g/l.

La composición (A) puede contener en una forma de realización preferente adicionalmente compuestos orgánicos quelantes, que presentan al menos dos grupos funcionales con átomos de oxígeno y/o nitrógeno seleccionados de grupos carboxilo, hidroxilo, amino, ácido fosfórico o ácido fosfónico. Se prefieren especialmente compuestos orgánicos quelantes, que contienen grupos ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o hidroxilo, por ejemplo ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico). Ha resultado que los agentes formadores de quelato de este tipo en la composición (A) de acuerdo con la invención complejan sobre todo iones cinc y por tanto debilitan la inhibición de la deposición de los iones metálicos (M) sobre las superficies metálicas. Los compuestos orgánicos quelantes están contenidos preferentemente en una cantidad tal que el exceso molar de iones cinc con respecto a los compuestos orgánicos quelantes no sea superior a 2 g/l, preferentemente no superior a 1 g/l, de manera especialmente preferente no superior a 0,5 g/l de iones cinc.

En total se prefieren sin embargo aquellas composiciones (A), cuyo contenido en iones cinc no sea superior a 2 g/l, preferentemente no superior a 1 g/l, de manera especialmente preferente no superior a 0,5 g/l de iones cinc.

También la cantidad de iones fosfato está limitada en las composiciones (A) de acuerdo con la invención, dado que proporciones más altas pueden condicionar la formación de una pasivación de fosfato delgada, que es desventajosa para la deposición de los iones metálicos (M) sobre las superficies metálicas. Esto es sorprendente en tanto que el tratamiento de pasivación de la superficie metálica con una composición a base de zirconio, titanio y/o hafnio, de manera análoga a la etapa de tratamiento iii) de acuerdo con la invención, no sea desventajoso para la deposición

formadora de capas de los iones metálicos (M). Por tanto se prefieren aquellas composiciones (A) de acuerdo con la invención, en las que la proporción de fosfato disuelto ascienda a no más de 500 ppm, de manera especialmente preferente a no más de 200 ppm, en particular preferentemente a no más de 50 ppm, calculada como PO_4 .

5 La presencia de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio en una composición (A) de acuerdo con la invención puede inhibir la deposición de los iones metálicos (M) sobre las superficies de acero. Adicionalmente, de composiciones (A) de este tipo no resulta ninguna deposición de zirconio, titanio y/o hafnio, de modo que el uso de estos compuestos no produce ninguna ventaja y no es económica. Se prefieren según esto composiciones (A) de acuerdo con la invención cuya proporción de zirconio, titanio y/o hafnio en forma de
10 compuestos solubles en agua asciende en total a menos de 20 ppm, de manera especialmente preferente a menos de 5 ppm.

El al menos un compuesto soluble en agua que contiene azufre en un estado de oxidación inferior a +6 se selecciona de oxoácidos inorgánicos de azufre tales como ácido sulfuroso, ácido tiosulfúrico, ácido ditiónico, ácido
15 politiónico, ácido sulfuroso, ácido disulfuroso y/o ácido ditiónico así como sus sales, en particular preferentemente de ácido sulfuroso.

El estado de oxidación se define en relación con la presente invención de acuerdo con la regla de la IUPAC I-5.5.2.1 ("Nomenclature of Inorganic Chemistry - Recommendations 1990", Blackwell: Oxford, 1990) y designa la carga hipotética que se asignaría a un elemento en una molécula, cuando a este elemento pudieran asignarse todos los
20 electrones compartidos con otros elementos de la molécula, para los que el elemento presenta una electronegatividad más alta que aquella del elemento con el que comparte los electrones.

La concentración preferente de compuestos solubles en agua que contienen azufre en un estado de oxidación inferior a +6 asciende al menos a 1 mM, preferentemente al menos a 5 mM, sin embargo a no más de 100 mM, preferentemente a no más de 50 mM. Por debajo de 1 mM no se da o no se realiza una deposición formadora de
25 capas de los iones metálicos (M) en tiempos de tratamiento típicos de pocos minutos. Por encima de 100 mM por un lado no se detecta ninguna aceleración adicional de la formación de capa al poner en contacto una superficie de acero limpiada con una composición (A) de este tipo y por otro lado pueden rechazarse cantidades más altas de compuestos que contienen azufre por motivos económicos y de higiene del trabajo.
30

Otros agentes de reducción a base de compuestos solubles en agua que contienen fósforo y/o nitrógeno en un estado de oxidación inferior a +5 resultan sorprendentemente como inadecuados para la deposición de los iones metálicos (M), en particular para la deposición de iones níquel y/o cobalto, de modo que estos agentes de reducción
35 no estén contenidos en la composición (A) por motivos económicos preferentemente o sólo en cantidades muy bajas por debajo de 50 ppm.

En composiciones (A) de acuerdo con la invención están contenidos preferentemente al menos 0,2 g/l, sin embargo no más de 5 g/l, preferentemente no más de 2 g/l de iones metálicos (M) seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño. Si este valor queda por debajo, la actividad de los iones metálicos (M) en la composición (A) para una suficiente deposición es en la mayoría de los casos demasiado baja. Por encima de 5 g/l no se da ninguna ventaja adicional, mientras que aumenta cada vez más la precipitación de sales insolubles de los iones metálicos (M), de modo que las altas concentraciones de este tipo de iones metálicos (M) en baños de tratamiento de acuerdo con la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención son no
40 económicas y además condicionan elevados costes de procesamiento.
45

Como iones metálicos (M), que se depositan sobre las superficies metálicas en la etapa de procedimiento ii) a partir de la composición acuosa ácida (A), son adecuados en una forma de realización preferente en particular níquel y/o cobalto, de manera especialmente preferente níquel. Las superficies metálicas de acero y/o acero galvanizado, que independientemente de la sucesión de las etapas de procedimiento ii) y iii) se llevan a contacto con una composición acuosa (A) que contiene iones níquel y/o iones cobalto, de manera especialmente preferente iones níquel, se dotan en el plazo de breve tiempo de tratamiento de una capa delgada que contiene los elementos níquel y/o cobalto, que facilita una adherencia de laca excelente con respecto a sistemas de laca orgánicos aplicados posteriormente y a este respecto cumple los más altos requerimientos en la protección frente a la corrosión.
50
55

Los compuestos solubles en agua preferentes, que liberan iones metálicos (M), son todas las sales solubles en agua que no contienen iones cloruro. En particular se prefieren sulfatos, nitratos y acetatos.

Una composición (A) de acuerdo con la invención preferente presenta una proporción molar de iones metálicos (M) seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño con respecto a compuestos solubles en agua que contienen azufre no superior a 1 : 1, preferentemente no superior a 2 : 3, sin embargo no es inferior a 1 : 5. Por encima de esta proporción molar preferente de 1 : 1 discurre la formación de la capa delgada que contiene los elementos de los iones metálicos (M) más lentamente, de modo que en particular para la aplicación de la composición (A) en la etapa de procedimiento ii) de un procedimiento de revestimiento de
60 banda de acuerdo con la invención se prefieren aquellas composiciones (A) en las que está presente, con respecto a la cantidad total de iones metálicos (M), una cantidad suficiente de compuestos solubles en agua que contienen
65

azufre. A la inversa, puede ser desventajosa una proporción molar de iones metálicos (M) con respecto a compuestos solubles en agua que contienen azufre por debajo de 1 : 5 para la estabilidad de composiciones (A) de acuerdo con la invención, dado que los compuestos de azufre que actúan de manera reductora pueden dar como resultado entonces una eliminación de los metales contenidos en forma coloidal.

5 Para composiciones (A) de acuerdo con la invención puede ser ventajosa una adición de cationes metálicos electropositivos para acelerar la formación de capa. Una forma de realización preferente de la invención contiene por tanto adicionalmente iones cobre y/o iones plata, preferentemente iones cobre, en una cantidad de al menos 1 ppm, sin embargo no más de 100 ppm. Por encima de 100 ppm puede dominar la deposición del metal electropositivo en forma elemental sobre las superficies de acero y/o de acero galvanizado en tanto que la formación de capa que se basa en los iones metálicos (M) se haga retroceder en tanto que se empeore claramente la adherencia de laca con respecto a lacas orgánicas aplicadas posteriormente en el procedimiento de acuerdo con la invención o se generen revestimientos de capa no homogéneos según la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, que ofrecen una peor protección frente a la corrosión. Los compuestos solubles en agua preferentes que liberan iones son todas las sales de cobre solubles en agua que no contienen iones cloruro, así como todas las sales de plata solubles en agua. En particular se prefieren sulfatos, nitratos y acetatos.

Igualmente puede preferirse la adición de compuestos solubles en agua, que representan una fuente para iones fluoruro, a una composición (A) de acuerdo con la invención, siendo la concentración de fluoruro total en la composición (A) preferentemente al menos 50 ppm, sin embargo no superior a 2000 ppm. La adición de fluoruro es particular ventajosa cuando en un procedimiento de acuerdo con la invención la etapa ii) con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio sigue inmediatamente a la etapa de limpieza i) y en particular cuando se tratan superficies de acero galvanizado por inmersión en baño fundido. En un caso de este tipo se eleva la velocidad de decapado sobre las superficies metálicas y una cinética de deposición más rápida del revestimiento delgado que está constituido por elementos de los iones metálicos (M) así como un revestimiento más homogéneo de la superficie metálica es la consecuencia directa. Por debajo de una cantidad de fluoruro total de 50 ppm apenas está marcado este efecto positivo adicional, mientras que por encima de 2000 ppm no se realiza ningún otro aumento de la cinética de deposición, sin embargo la precipitación de fluoruros insolubles se vuelve desventajosa. Los compuestos solubles en agua preferentes, que sirven como fuente para iones fluoruro, son fluoruro de hidrógeno, fluoruros alcalinos, fluoruro de amonio y/o bifluoruro de amonio.

En el procedimiento de acuerdo con la invención que comprende las etapas individuales i-iii) es necesaria una limpieza y desengrasado de la superficie metálica para una formación homogénea del revestimiento de pasivación de acuerdo con las etapas de procedimiento ii) y iii). En particular se prefieren de acuerdo con la invención aquellas etapas de limpieza i) que se realizan por medio de una solución de limpieza acuosa, con la que la limpieza provoca un desprendimiento por decapado de al menos $0,4 \text{ g/m}^2$, sin embargo no más de $0,8 \text{ g/m}^2$ de cinc con respecto a una superficie de acero galvanizado de manera electrolítica. El experto conoce limpiadores que tienen una correspondiente velocidad de decapado con duración de la limpieza predeterminada. Se muestra sorprendentemente que una limpieza preferente de este tipo conduce a mejores resultados en cuanto a la protección frente a la corrosión y la adherencia de lacas de las superficies de acero y/o de acero galvanizado tratadas de acuerdo con la invención.

Las composiciones acuosas ácidas (B) usadas en la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la invención están libres de cromo, es decir éstas contienen menos de 10 ppm, preferentemente menos de 1 ppm de cromo, en particular nada de cromo(VI). Además contienen las composiciones ácidas (B) en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en total de 20 a 1000 ppm de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio con respecto a los elementos zirconio, titanio y/o hafnio. Si están contenidos menos de 20 ppm con respecto a los elementos zirconio, titanio y/o hafnio, puede ser la consecuencia una conversión insuficiente de la superficie metálica limpiada o tratada en la etapa ii), de modo que se depositan sólo bajas cantidades de hidróxidos y/u óxidos de estos elementos y resulta demasiado baja la acción de pasivación. Por encima de 1000 ppm con respecto a los elementos zirconio, titanio y/o hafnio en la composición (B) no puede detectarse sin embargo una mejora más amplia de las propiedades frente a la corrosión de las superficies metálicas tratadas de acuerdo con la invención.

Además se prefieren aquellas composiciones acuosas ácidas (B) en el procedimiento de acuerdo con la invención, que contienen como compuestos solubles en agua de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio, únicamente compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio, de manera especialmente preferente compuestos solubles en agua del elemento zirconio. Los compuestos solubles en agua preferentes de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio son compuestos que se disocian en solución acuosa en aniones de fluorocomplejos de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio. Tales compuestos preferentes son por ejemplo H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 y $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ y los compuestos de titanio análogos. También pueden usarse de acuerdo con la invención compuestos libres de flúor de los elementos zirconio, titanio y/o hafnio como compuestos solubles en agua, por ejemplo $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ o $\text{TiO}(\text{SO}_4)$.

Adicionalmente puede contener una composición (B) en la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la invención de 1 a 100 ppm de iones cobre así como eventualmente hasta 200 ppm de fluoruro libre. La adición de iones cobre

acelera la conversión de las superficies metálicas limpiadas o tratadas en la etapa ii) y eleva además la acción de pasivación. En particular para el caso de que se realice en primer lugar el tratamiento de pasivación de las superficies de acero y/o de acero galvanizado, puede detectarse una clara mejora de la formación de capa en la siguiente etapa ii) y con ello propiedades de protección frente a la corrosión mejoradas. Los compuestos solubles en agua preferentes, que liberan iones cobre, son todas las sales de cobre solubles en agua que no contienen iones cloruro. En particular se prefieren sulfatos, nitratos y acetatos.

La adición opcional de iones fluoruro en el intervalo de cantidad preferente con respecto a fluoruro libre, que puede determinarse a su vez por medio de un electrodo de medición sensible a iones, facilita la conversión homogénea de las superficies metálicas limpiadas o tratadas en la etapa ii). Los compuestos solubles en agua preferentes, que sirven como fuente para iones fluoruro, son fluoruro de hidrógeno, fluoruros alcalinos, fluoruro de amonio y/o bifluoruro de amonio.

La temperatura de tratamiento y la duración del respectivo tratamiento son distintas en las etapas individuales i-iii) del procedimiento de acuerdo con la invención y dependen mucho de la instalación de baño y del tipo de aplicación, sin embargo pueden variarse a través de un amplio intervalo, sin que deban tolerarse pérdidas en cuanto a las propiedades frente a la corrosión. Preferentemente debía realizarse el tratamiento en las etapas i-iii) tal como sigue:

Etapa de procedimiento i): 2-10 minutos a 30 - 70 °C
 Etapa de procedimiento ii): 10-300 segundos a 20 - 50 °C
 Etapa de procedimiento iii): 0,5-10 minutos a 20 - 50 °C

Las condiciones concretas para la puesta en contacto de las superficies metálicas con las etapas de tratamiento acuosas ii) y iii) pueden seleccionarse preferentemente de manera que en la etapa ii) resulte un revestimiento de capa de al menos 30 mg/m², de manera especialmente preferente al menos 50 mg/m² de uno o varios de los iones metálicos (M) sobre las superficies de cinc, mientras que la temperatura y la duración del tratamiento en la etapa iii) pueden adaptarse de modo que resulte un revestimiento de capa de al menos 10 mg/m² de zirconio y/o titanio, de manera especialmente preferente de al menos 25 mg/m² de zirconio y/o titanio sobre las superficies de cinc. Por debajo de estos revestimientos de capa preferentes no son suficientes en la mayoría de los casos las propiedades de protección frente a la corrosión del pretratamiento.

Las etapas individuales i-iii) del procedimiento de acuerdo con la invención pueden realizarse con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio. Sin embargo se prefiere que tras la etapa de limpieza i) se realice al menos una etapa de lavado adicional con agua corriente o agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Sorprendentemente pueden conseguirse habitualmente buenos resultados en cuanto a las propiedades de protección frente a la corrosión y la adherencia de lacas independientemente de la sucesión de las etapas ii) y iii) en el procedimiento de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente se realiza el tratamiento sin corriente externa de acuerdo con la etapa de procedimiento ii) sin embargo inmediatamente, es decir con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio, tras la etapa de limpieza i). Para este modo de procedimiento preferente se realiza en primer lugar la formación de capa a base de los elementos de los iones metálicos (M) y a continuación se realiza una conversión de la superficie metálica así tratada con ayuda de la composición (B) que contiene zirconio y/o titanio.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para piezas de construcción metálicas, que presentan superficies de hierro, de acero y/o de acero galvanizado así como las correspondientes superficies fosfatadas previamente. Sobre estas superficies tiene lugar independientemente de la sucesión de las etapas ii) y iii) en el procedimiento de acuerdo con la invención siempre una formación de capa suficiente a base de los elementos de los iones metálicos (M), que a su vez es condición previa para las propiedades excelentes en cuanto a la corrosión y adherencia de laca. Igualmente se pasivan en el procedimiento de acuerdo con la invención también superficies de aluminio en la etapa iii), de modo que es adecuado el procedimiento en particular para el pretratamiento de protección frente a la corrosión de superficies compuestas en el modo de construcción de múltiples metales, por ejemplo carrocerías en la industria automovilística.

Las composiciones acuosas en las etapas i-iii) pueden llevarse a contacto tanto en el procedimiento de inmersión como también en el procedimiento de pulverización con las superficies metálicas. El procedimiento puede usarse igualmente en el pretratamiento de banda metálica y allí por ejemplo también por medio de los procedimientos de aplicación por rodillo conocidos por el experto.

Al procedimiento de acuerdo con la invención le sigue habitualmente la aplicación de un sistema de laca, de modo que tras el recorrido de las etapas de procedimiento i-iii) con o sin etapa de lavado y/o de secado que se encuentra entremedio sigue preferentemente una deposición de laca por inmersión o un revestimiento de laca en polvo, de manera especialmente preferente una deposición de laca por inmersión, en particular una deposición de laca por inmersión catódica.

La presente invención comprende además una superficie metálica de hierro y/o acero con sistema de capa pasivada, que contiene al menos 30 mg/m² de níquel y al menos 10 mg/m² de zirconio, titanio y/o hafnio, preferentemente al menos 10 mg/m² de zirconio, así como azufre, encontrándose níquel al menos en un 30 % en átomos en forma metálica, que puede obtenerse en un procedimiento de acuerdo con la invención preferente, en el que a la etapa de procedimiento i) con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio le sigue inmediatamente el tratamiento sin corriente externa de acuerdo con la etapa ii), comprendiendo la composición (A) de acuerdo con la invención en la etapa de procedimiento ii) al menos 100 ppm, sin embargo no más de 5 g/l de iones níquel así como al menos ácido sulfuroso 1 mM y/o su sal y llevándose a contacto la superficie de hierro y/o de acero a una temperatura de tratamiento en el intervalo de 20 a 50 °C con una composición (A) de este tipo durante al menos un minuto.

Además comprende la presente invención una superficie metálica de cinc y/o acero galvanizado con sistema de capa pasivada, que contiene al menos 30 mg/m² de níquel y al menos 10 mg/m² de zirconio, titanio y/o hafnio, preferentemente al menos 10 mg/m² de zirconio, así como azufre, encontrándose níquel al menos en un 30 % en átomos en forma metálica, que puede obtenerse en un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que a la etapa de procedimiento ii) con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio le sigue inmediatamente la etapa de procedimiento iii) y en el que la composición (A) de acuerdo con la invención comprende en la etapa de procedimiento ii) al menos 100 ppm, sin embargo no más de 5 g/l de iones níquel así como al menos ácido sulfuroso 1 mM y/o su sal y la superficie de cinc y/o de acero galvanizado se lleva a contacto a una temperatura de tratamiento en el intervalo de 20 a 50 °C con una composición (A) de este tipo durante al menos un minuto.

La invención se refiere además al uso de las piezas de construcción metálicas tratadas de acuerdo con la invención o de la banda metálica tratada de acuerdo con la invención en la fabricación de carrocerías para automóviles.

Ejemplos de realización:

A continuación se ilustra la acción de protección frente a la corrosión del pretratamiento de acuerdo con la invención para distintos materiales por medio de una composición (A) de acuerdo con la invención preferente.

La composición (A) de acuerdo con la invención preferente tiene un valor de pH de 3,7 y la siguiente composición (ejemplos B1 y B2):

3,1 g/l de solución de nitrato de níquel; 3,8 g/l de hidrogenosulfito de sodio

El procedimiento de acuerdo con la invención preferente (B1 y B2), de acuerdo con el cual se tratan chapas metálicas de acero (CRS), acero galvanizado por inmersión en baño fundido (HDG) y acero galvanizado de manera electrolítica (ZE), está caracterizado por las siguientes etapas individuales i-iii):

i) limpieza y desengrasado a 55 °C durante 5 minutos con un limpiador alcalino de la composición:

B1: 3,0 % en peso de Ridoline ® 1565 A; 0,4 % en peso de Ridosol ® 1270 (empresa Henkel)

B2: 3,0 % en peso de Ridoline ® 1574 A; 0,4 % en peso de Ridosol ® 1270 (empresa Henkel)

La preparación de la solución de limpiador se realiza en cada caso con agua corriente.

Una limpieza y un desengrasado con una solución de limpieza como en el ejemplo B2 provoca un desprendimiento por decapado de 0,5 g/m² sobre sustratos galvanizados de manera electrolítica, mientras que una solución de limpieza de acuerdo con el ejemplo B1 no corroe superficies de cinc.

ii) tratamiento sin corriente externa con la composición (A) preferente mencionada anteriormente a 30 °C durante un minuto

iii) tratamiento de pasivación con una solución de pretratamiento a base de zirconio, que se ajustó hasta un valor de pH de 4,0 y presenta 150 ppm de zirconio, 20 ppm de Cu y un contenido en fluoruro libre de 60 ppm, a 30 °C durante dos minutos (TecTalis ® 1800; 0,25 g/l Grano Toner ® 38; empresa Henkel)

Tras cada una de las etapas individuales i-iii) sigue una etapa de lavado con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Para fines de comparación se dotaron las correspondientes chapas metálicas tras una limpieza y desengrasado de manera análoga a la etapa i) expuesta anteriormente de una fosfatación tricatómica convencional (Granodine ® 952, empresa Henkel; peso de capa en 2,0 HDG/EG CRS: 2,5 g/m² determinado mediante pesada diferencial tras el desprendimiento de la capa de fosfato en CrO₃ acuoso al 0,5 % en peso a 20 °C durante 15 min) (ejemplos de comparación V1 y V2) o se pasivaron con un tratamiento de conversión a base de zirconio de manera análoga a la etapa iii) expuesta anteriormente (ejemplos de comparación V3 y V4).

Las chapas metálicas tratadas de acuerdo con la invención y las chapas de comparación se secaron tras la última etapa de lavado con aire comprimido y se lacaron por electroinmersión con la siguiente laca de inmersión catódica: Aqua ® 3000 (empresa Dupont; espesor de capa KTL: 20 μm libre de alteraciones determinado con aparato medidor

de espesores de capa habitual en el comercio) y la laca se secó en un horno a continuación a 175 °C durante 25 min.

5 A continuación se sometieron las chapas metálicas a una prueba de corrosión de clima variable según VDA 621.415 (10 vueltas) o una prueba de impacto por piedra según la norma DIN EN ISO 20567-1. Los resultados de prueba resultantes están resumidos en la tabla 1.

10 En total de la tabla 1 resulta que las chapas metálicas tratadas de acuerdo con la invención (B1 y B2) son claramente superiores a las que han experimentado únicamente un tratamiento de conversión a base de zirconio (V3 y V4), tanto con respecto a la infiltración corrosiva de la laca (valores U/2) como también en la prueba de impacto por piedra (valores K).

15 Además muestran los resultados de corrosión que se realiza con el procedimiento de acuerdo con la invención un revestimiento de protección frente a la corrosión equivalente al menos a la fosfatación tricatónica de cinc (V1 y V2).

20 En total se consigue en particular en superficies galvanizadas, que se tratan en un procedimiento de acuerdo con la invención (B1 y B2), una clara mejora de las propiedades frente a la corrosión y un aumento de la adherencia de lacas con respecto a KTL, que se encuentran claramente mejorados incluso en comparación con la fosfatación tricatónica de cinc. Sorprendentemente se muestra que la limpieza de las superficies de cinc con una solución de limpieza corrosiva produce otra actuación claramente mejorada de las superficies de cinc (B2 frente a B1) tratadas de acuerdo con la invención y revestidas con la laca de inmersión en la prueba de impacto por piedra. Una mejora de este tipo en superficies de cinc mediante la acción corrosiva del limpiador se produce únicamente en el procedimiento de acuerdo con la invención y no tiene lugar tanto en el tratamiento de conversión (V4 frente a V3) exclusivo a base de zirconio y la fosfatación tricatónica de cinc exclusiva (V2 frente a V1).

25

Tabla 1 Valores de infiltración y prueba de impacto por piedra						
	U/2 en mm			Valor K		
	CRS	HDG	ZE	CRS	HDG	ZE
B1	0,8	2,3	1,3	5,0	6,0	4,0
B2	0,8	1,8	1,0	5,0	2,5	2,0
V1	1,0	2,5	2,9	4,5	6,0	6,0
V2	0,7	3,0	3,2	4,0	6,0	6,0
V3	1,3	4,2	3,2	7,0	9,0	8,5
V4	1,6	4,0	3,8	5,0	8,0	10,0

30 La intolerancia del procedimiento de acuerdo con la invención frente a una cantidad demasiado alta de iones cinc y/o fosfato está ejemplificada en las tablas 2 y 3. Se muestra que la inhibición de la deposición de níquel en la etapa de procedimiento ii) mediante iones cinc discurre en gran parte independientemente del sustrato, proporcionando el procedimiento de acuerdo con la invención valores de protección frente a la corrosión aún suficientemente buenos cuando el revestimiento de capa con respecto al elemento níquel asciende al menos a 30 mg/m².

Tabla 2 Revestimiento de capa de níquel en mg/m ² dependiendo de la concentración de iones cinc en un procedimiento de acuerdo con la invención de manera análoga al ejemplo B1 con valor de pH variable							
Sustrato	Valor de pH	Cantidad de cinc en g/l					
		0	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0
HDG	3,7	172	104	68	31	6	0
	5,0	311	154	142	106	35	12
CRS	5,0	353	202	142	112	42	15

El revestimiento de capa de níquel se determinó por medio de análisis de fluorescencia de rayos X tras la etapa individual iii)

35 De manera tendencial se deposita con valores de pH más altos tanto sobre chapas de cinc como también sobre chapas de acero una cantidad mayor de níquel en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera análoga al ejemplo B1, de modo que puede elevarse de esta manera la tolerancia frente a iones cinc.

40 La inhibición de la deposición de níquel en la etapa de procedimiento ii) mediante iones fosfato, por el contrario, está mucho más marcada esencialmente sobre superficies de cinc que sobre acero (tabla 3). Mientras que con un pH de la composición (A) de 3,7 se depositan en la etapa de procedimiento ii) sobre las chapas de acero con un contenido en fosfato de 0,25 g/l aún 65 mg/m² de Ni, lo que es una cantidad suficiente para una buena protección frente a la corrosión, no se deposita sobre chapas de cinc con idénticas condiciones absolutamente nada de níquel. Un aumento de la temperatura del baño en la etapa de procedimiento ii) hasta 40 °C provoca a su vez una deposición reforzada de níquel, de modo que sobre chapas de cinc se mide un revestimiento de capa de 92 mg/m² de níquel.

Tabla 3 Revestimiento de capa de níquel en mg/m^2 dependiendo de la concentración de iones fosfato en un procedimiento de acuerdo con la invención de manera análoga al ejemplo B1						
Sustrato	Valor de pH	Cantidad de fosfato en g/l				
		0	0,025	0,05	0,1	0,25
HDG	3,7	398	148	72	15	0
CRS	3,7	277	248	184	155	65
El revestimiento de capa de níquel se determinó por medio de análisis de fluorescencia de rayos X tras la etapa individual iii)						

5 La figura 1 muestra un perfil de chisporroteo por XPS (XPS = espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) de un revestimiento sobre chapa de acero (CRS), que se trató de acuerdo con el ejemplo B1. A partir de este perfil de profundidad resulta por un lado que el tratamiento de acero en el procedimiento de acuerdo con la invención genera revestimientos que además de níquel contienen también azufre, y por otro lado que el tratamiento de conversión en la etapa iii) produce una capa de óxido de zirconio superficial sobre el revestimiento que contiene níquel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de múltiples etapas para el pretratamiento de protección frente a la corrosión de piezas de construcción metálicas, que presentan superficies de acero y/o acero galvanizado, que comprende las etapas de procedimiento i-iii), que incluyen en cada caso la puesta en contacto de la pieza de construcción metálica con una solución de tratamiento acuosa, en el que están caracterizadas las etapas de procedimiento i-iii) sucesivas en cada caso con o sin etapa de lavado que se encuentra entremedio tal como sigue:
- 5
- 10
- i) limpieza y desengrasado de la superficie metálica;
- ii) tratamiento sin corriente externa mediante puesta en contacto de la superficie metálica con una composición acuosa ácida, libre de cromo (A) que contiene
- 15
- a) al menos 100 ppm de iones metálicos (M) seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño,
- b) al menos un compuesto soluble en agua que contiene azufre en un estado de oxidación inferior a +6 seleccionado de oxoácidos inorgánicos de azufre así como sus sales,
- c) menos de 10 g/l de iones cinc,
- d) en total menos de 1 g/l de fosfatos disueltos calculados como PO_4 ;
- 20
- iii) tratamiento de pasivación mediante puesta en contacto de la superficie metálica con una composición acuosa ácida (B) que contiene al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr, Ti y/o Hf en una concentración de al menos 5 ppm con respecto a los elementos Zr y/o Ti, en el que las composiciones acuosas ácidas (A) y (B) contienen en cada caso menos de 10 ppm de cromo.
- 25
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la limpieza y el desengrasado de la superficie metálica en la etapa de procedimiento i) se realiza por medio de una solución de limpieza acuosa, en el que en la etapa de procedimiento i) ha de realizarse un desprendimiento por decapado de al menos $0,4 \text{ g/m}^2$ de cinc con respecto a una superficie de acero galvanizado de manera electrolítica.
- 30
3. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) presenta para el tratamiento sin corriente externa de piezas de construcción metálicas que comprenden acero y acero galvanizado, en el que la pieza de construcción metálica está constituida al menos en un 10 % por superficies de acero galvanizado, un valor de pH en el intervalo de 4,0 a 6,8, preferentemente en el intervalo de 5,0 a 6,8, de manera especialmente preferente en el intervalo de 6,0 a 6,8.
- 35
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) están contenidos al menos 0,2 g/l, sin embargo no más de 5 g/l, preferentemente no más de 2 g/l de iones metálicos seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño.
- 40
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) es la proporción molar de iones metálicos (M) seleccionados de iones al menos de uno de los elementos níquel, cobalto, molibdeno, hierro o estaño con respecto a compuestos solubles en agua que contienen azufre no superior a 1 : 1, preferentemente no superior a 2 : 3, sin embargo no inferior a 1 : 5.
- 45
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los oxoácidos inorgánicos de azufre en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) se seleccionan de ácido sulfuroso.
- 50
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) están contenidos adicionalmente iones cobre y/o iones plata, preferentemente iones cobre, en una cantidad de al menos 1 ppm, sin embargo no más de 100 ppm.
- 55
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) están contenidos adicionalmente compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, en el que la concentración de fluoruro total en la composición (A) es preferentemente al menos 50 ppm, sin embargo no superior a 2000 ppm.
- 60
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) están contenidos adicionalmente compuestos orgánicos quelantes que contienen al menos dos grupos funcionales con átomos de oxígeno y/o nitrógeno seleccionados de grupos carboxilo, hidroxilo, amino, ácido fosfórico o ácido fosfónico.
- 65
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que los compuestos orgánicos quelantes están contenidos en la composición acuosa ácida, libre de cromo (A) en una cantidad tal que el exceso molar de

iones cinc con respecto a los compuestos orgánicos quelantes no es superior a 2 g/l, preferentemente no superior a 1 g/l, de manera especialmente preferente no superior a 0,5 g/l de iones cinc.

5 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa ácida (B) contiene en total de 20 a 1000 ppm de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio y eventualmente de 1 a 100 ppm de iones cobre(II) así como eventualmente hasta 200 ppm de fluoruro libre.

10 12. Superficie metálica de hierro con sistema de capa pasivada, que contiene al menos 30 mg/m² de Ni y al menos 10 mg/m² de zirconio, titanio y/o hafnio así como azufre, encontrándose níquel al menos en un 30 % en átomos en forma metálica, que puede obtenerse en un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, llevándose a contacto la superficie de hierro limpiada en la etapa de procedimiento ii) con una
15 composición (A) que contiene al menos 100 ppm, sin embargo no más de 5 g/l de iones níquel así como al menos ácido sulfuroso 1 mM y/o su sal a una temperatura de tratamiento en el intervalo de 20 °C a 50 °C y una duración de tratamiento de al menos un minuto.

Figura 1

