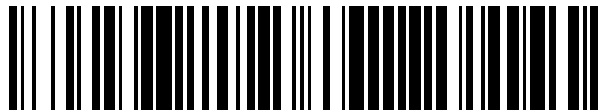


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 337**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013** **E 16175371 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 3093370**

54 Título: **Pretratamiento de superficies de zinc antes de una fosfatación con zinc**

30 Prioridad:

24.02.2012 EP 12156863

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

09.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 658 337 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pretratamiento de superficies de zinc antes de una fosfatación con zinc

5 La presente invención se refiere a un pretratamiento mediante química húmeda de superficies de zinc antes de aplicar un recubrimiento anticorrosivo. El pretratamiento por química húmeda provoca la deposición de un recubrimiento inorgánico delgado que se compone esencialmente de hierro oxídico y/o metálico. Una colocación de capa de hierro aplicada de acuerdo con la invención, en lo sucesivo llamada ferrización, produce una mejora de la protección anticorrosiva que puede lograrse de una fosfatación con zinc sobre superficies de zinc, en la que se prescinde sustancialmente de la presencia de los metales pesados Ni y/o Cu. Además, la ferrización provoca tanto una disminución de la corrosión por contacto de componentes metálicos unidos que presentan superficies de zinc y de hierro como una disminución de la infiltración corrosiva de la pintura en los cantos de corte del fleje de acero galvanizado con zinc con estructura de capas de pintura. En la industria del acero se fabrica una pluralidad de materiales de acero con acabado de superficie, existiendo gran demanda de realizaciones con acabado de superficie para garantizar una protección en la medida posible duradera frente a la corrosión. Para la producción de artículos, por ejemplo carrocerías de automóviles, se continúan procesando en particular productos de chapa delgada de diferentes materiales metálicos y con diferente mejora de superficie. Para la fabricación de los artículos se recortan los flejes de acero con acabado de superficie, se conforman y se unen con otros componentes metálicos por medio de procedimientos de soldadura o adhesivos. En estos artículos, por lo tanto, se presentan implementadas las combinaciones más diversas de materiales metálicos de base y de superficie. Este tipo de fabricación es típico en gran medida de la construcción de carrocerías en la industria de los automóviles y con frecuencia se denomina tipo de construcción de múltiples metales. En la construcción de carrocerías principalmente se sigue procesando fleje de acero galvanizado con zinc y se unen por ejemplo con fleje de acero no galvanizado con zinc y/o fleje de aluminio. De esta manera, las carrocerías de automóviles se componen de una pluralidad de piezas de chapa que se unen entre sí mediante soldadura de punto. Los revestimientos metálicos de zinc que se aplican sobre el fleje de acero de modo electrolítico o mediante el procedimiento de inmersión en baño fundido imparten un efecto protector catódico que evita efectivamente una disolución activa del material del núcleo más noble como resultado de daños causados mecánicamente al revestimiento de zinc. Sin embargo, existe un interés económico en minimizar la tasa de corrosión en su totalidad con el fin de mantener en la medida de lo posible de forma duradera el efecto protector catódico del revestimiento de metal menos noble. Para este propósito, el fabricante de flejes de acero o el fabricante de automóviles, antes de pintar en el taller de pintura de la línea de fabricación de las carrocerías, aplica capas de pasivación que son de naturaleza puramente inorgánica o mixta orgánica-inorgánica y/o imprimadores orgánicos como capa de barrera para una minimización adicional de la corrosión, que además sirven como base de adhesión de pintura para aplicar más tarde la pintura de cubrimiento en el artículo. A partir de la variedad de combinaciones habitual hoy en día de materiales metálicos de fleje en un artículo y del uso predominante de flejes de acero con acabado de superficie, en los procesos de fabricación descritos se produce la corrosión de los cantos de corte y corrosión bimetalica como fenómenos particulares de corrosión. En los cantos de corte y en los daños que aparecen por el mecanizado y otras influencias en la película de zinc, el acoplamiento galvánico entre el material de núcleo y el revestimiento metálico provoca una disolución local del material de revestimiento que a su vez puede tener como consecuencia la infiltración corrosiva de las capas orgánicas de barrera en estos sitios. El fenómeno de la deslaminación de la pintura o del "blistering" (formación de ampollas) se observa por lo tanto especialmente en los cantos de corte de las chapas. Lo mismo aplica en principio para los sitios de un componente en los cuales diferentes materiales metálicos están unidos entre sí por medio de técnicas de unión y la corrosión bimetalica es la consecuencia. La activación local de un "defecto" de este tipo (canto de corte, daño en el revestimiento metálico, sitio de soldadura de punto) y con ello la deslaminación corrosiva de la pintura que se origina por estos "defectos" es tanto más pronunciada cuanto mayor sea la diferencia de potencial eléctrico entre los metales que están en contacto directo. El fleje de acero con revestimientos de zinc que están aleados con metales más nobles, por ejemplo revestimientos de zinc aleados con hierro (*galvannealed steel*) ofrece resultados correspondientemente buenos con respecto a la deslaminación de la pintura en los cantos de corte. Una tendencia creciente entre los productores de flejes de acero es integrar a la planta de flejes, además del acabado de superficies con revestimientos metálicos, la aplicación de capas protectoras inorgánicas y/u orgánicas, particularmente la aplicación de imprimadores orgánicos. A este respecto, en la industria de procesamiento posterior existe un gran interés económico en obtener flejes de acero con acabado de superficie, cuya predisposición a la corrosión de los cantos de corte y bimetalica sea solo poco pronunciada, de modo que incluso después de la fabricación de los artículos, que comprende el troquelado, el corte, la conformación y/o la unión de los flejes de acero, y una creación posterior de una estructura de capas de pintura pueda seguir garantizándose una buena protección anticorrosiva y una buena adherencia de la pintura. Igualmente, en la industria de procesamiento posterior existe la necesidad de someter a las superficies de artículos compuestos por diferentes materiales metálicos de fleje a un pretratamiento de modo que se nivele la deslaminación preferida de capas de pintura aplicadas posteriormente en los cantos de corte y contactos bimetalicos.

En el estado de la técnica se describen diferentes pretratamientos que abordan el problema de protección de los cantos. Como estrategia esencial en este caso se persigue la mejora de la adhesión de la pintura de la capa orgánica de barrera sobre el fleje de acero con acabado de superficie. A manera de ejemplo, el documento abierto a inspección pública alemán DE 197 33 972 A1 enseña un procedimiento para el pretratamiento de pasivación alcalino de superficies de acero galvanizadas con zinc y galvanizadas con aleaciones de zinc en las plantas de producción

de flejes. Aquí, el fleje de acero con acabado de superficie se pone en contacto con un agente alcalino de tratamiento que contiene iones de magnesio, iones de hierro (III) así como un formador de complejos. La superficie de zinc se somete a pasivación a este respecto con la formación de la capa anticorrosiva al valor predeterminado de pH por encima de 9,5. De acuerdo con la enseñanza del documento DE19733972, una superficie pasivada de esta manera ofrece ya una adherencia de la pintura que es comparable con procedimientos que incluyen níquel y cobalto. A este pretratamiento para la mejora de la protección anticorrosiva pueden seguir opcionalmente otras etapas de tratamiento, como una pasivación posterior libre de cromo, antes de aplicar el sistema de pintura.

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

En contraste, el documento DE 10 2007 021 364 A1 persigue adicionalmente el objetivo de realizar por medio de deposición de cationes metálicos electropositivos, sin corriente externa, una delgada película de capa metálica sobre superficies de acero galvanizadas con zinc que, junto con una pasivación posterior, debe proporcionar una corrosión ostensiblemente disminuida en los cantos de corte y en los contactos bimetálicos de flejes de acero con acabado de superficie que han sido cortados y unidos. Allí se propone particularmente la ferrización y el estañado de flejes de acero galvanizados con zinc y galvanizados con aleaciones de zinc para mejorar la protección de los cantos. Para la ferrización se emplean preferentemente composiciones ácidas que contienen iones de hierro, un formador de complejos con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno y ácido fosfínico como agente de reducción.

El documento FR 2 352 070 A1 desvela un procedimiento y una composición acuosa alcalina para el pretratamiento de superficies de zinc o de aleaciones con zinc, en cuyo caso primero se limpia o se desengrasa la superficie con un limpiador alcalino, luego se pone en contacto con una solución alcalina acuosa y a continuación se somete a una solución de fosfatación acuosa ácida. La solución de pretratamiento acuosa alcalina contiene al menos uno o varios iones de un metal seleccionado de hierro, níquel, cobalto, titanio, antimonio, cromo o manganeso, un formador orgánico de quelato y otros coadyuvantes.

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

El objetivo de la presente invención es perfeccionar la ferrización de componentes metálicos que presentan superficies de zinc para que, en la interacción con los posteriores recubrimientos de conversión de química húmeda, resulte una protección anticorrosiva y una base de adhesión de pintura mejoradas sobre las superficies de zinc, particularmente debe mejorarse la protección de los cantos en los cantos de corte de las superficies de acero galvanizadas con zinc.

De manera sorprendente ha sido posible demostrar que al usar ácidos carboxílicos orgánicos con un grupo amino en posición α , β , o γ con respecto al grupo ácido y/o sus sales solubles en agua en composiciones alcalinas para la ferrización sobre superficies de zinc se producen películas de capa delgada extremadamente homogéneas que se componen esencialmente de hierro oxidado y/o metálico ("ferrización"), que en interacción con un posterior tratamiento de conversión de química húmeda proporcionan una protección anticorrosiva mejorada, particularmente en los cantos de corte de superficies de acero galvanizadas con zinc, y una excelente base de adhesión de pintura.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para el pretratamiento de superficies de acero galvanizadas con zinc, caracterizado por que las superficies de acero galvanizadas con zinc

- i) dado el caso en primer lugar se limpian y se desengrasan con un limpiador alcalino
- ii) se ponen en contacto con una composición alcalina con un valor de pH de al menos 8,5 que contiene
 - a) al menos 0,01 g/l de iones de hierro,
 - b) uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo amino en posición α , β o γ con respecto al grupo ácido, así como sus sales solubles en agua,
 - c) uno o varios oxoácidos de fósforo o nitrógeno así como sus sales solubles en agua, estando presente al menos un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno en un estado de oxidación medio y
- iii) a continuación se ponen en contacto, para el tratamiento de conversión de química húmeda de pasivación, con una composición acuosa ácida que presenta un valor de pH en el intervalo de 2,5-3,6 y que contiene
 - a) de 0,2 a 3,0 g/l de iones de zinc (II),

b) de 5,0 a 30 g/l de iones de fosfato calculado como P₂O₅ y

c) en cada caso menos de 0,1 g/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, en cada caso con respecto al elemento metálico.

5 La solubilidad en agua en el contexto de la presente invención significa que la solubilidad del compuesto a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar en agua desionizada con una conductividad de menos de 11 μScm^{-1} es de más de 1 g/l.

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

15 De acuerdo con la invención se consideran superficies de zinc, además de las superficies del zinc metálico, también superficies de acero galvanizado con zinc y acero galvanizado con aleaciones de zinc, si la película de zinc es de al menos 5 g/m² con respecto al elemento zinc y la fracción de zinc en la película de zinc sobre el acero es de al menos 40 % en átomos.

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

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

45 En un procedimiento preferido según la invención, la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos acuosos según el componente b) y sus sales solubles en agua en la composición alcalina no es mayor que 2:1. Por encima de esta relación molar disminuye ya marcadamente el efecto de aceleración de los ácidos carboxílicos orgánicos según el componente b) sobre la ferrización. Particularmente se prefieren, por lo tanto,
50 composiciones alcalinas en las cuales la relación molar previamente mencionada no es mayor que 1:1. A la inversa, una disminución de la relación molar previamente mencionada por debajo de 1:12 con una cantidad constante de iones de hierro, es decir un incremento adicional de la fracción del componente b), no produce una aceleración adicional apreciable en la ferrización de superficies de zinc. Por lo tanto, se prefieren aquellas composiciones alcalinas en las cuales la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos solubles en
55 agua según el componente b) y sus sales solubles en agua es de al menos 1 : 12, preferentemente de al menos 1 : 8.

60 Además se ha establecido que determinados ácidos carboxílicos orgánicos y/o sus sales de acuerdo con el componente b) en composiciones alcalinas son particularmente adecuados para generar películas de capa uniformes y suficientes de hierro sobre superficies de zinc en un intervalo de tiempo típico para el pretratamiento de química húmeda. De esta manera, se prefieren aquellas composiciones en las cuales los ácidos carboxílicos orgánicos y/o sus sales de acuerdo con el componente b) se seleccionan de α -aminoácidos solubles en agua y sus sales solubles en agua, particularmente de α -aminoácidos y sus sales solubles en agua que, además de los grupos amino y carboxilo, presentan exclusivamente grupos hidroxilo y/o grupos amida de ácido carboxílico, en cuyo caso
65 los α -aminoácidos preferentemente no presentan más de 7 átomos de carbono. En una forma preferida de realización, una composición alcalina contiene en calidad de componente d) lisina, serina, treonina, alanina, glicina,

ácido aspártico, ácido glutámico, glutamina y/o sus sales solubles en agua, de modo particularmente preferible lisina, glicina, ácido glutámico, glutamina y/o sus sales solubles en agua, de modo particularmente preferido glicina y/o sus sales solubles en agua.

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

10 Los oxoácidos de fósforo o nitrógeno de acuerdo con el componente c) de la composición alcalina tienen propiedades reductoras y causan de esta manera una ferrización rápida y homogénea de las superficies de zinc puestas en contacto con la composición alcalina. En este caso, para la ferrización se emplean preferentemente aquellas composiciones alcalinas que contienen al menos un oxoácido de fósforo con al menos un átomo de fósforo en un estado de oxidación medio, así como sus sales solubles en agua en calidad de componente c).

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

20 Para incrementar la tasa de deposición, los compuestos según el componente c) de una composición alcalina se seleccionan preferentemente de ácido hiponitroso, ácido hiponítrico, ácido nitroso, ácido hipofosfórico, ácido hipodifosfónico, ácido difosfórico (III, V), ácido fosfónico, ácido difosfónico y ácido fosfínico así como sus sales solubles en agua, particularmente se prefieren el ácido fosfínico y sus sales solubles en agua.

25 Para una estabilidad suficiente de la composición alcalina que contiene iones de hierro, además es ventajoso emplear determinados formadores de complejos con el fin de suprimir la precipitación de hidróxidos de hierro y mantener el contenido más alto posible de iones de hierro en la fase acuosa en forma hidratada y/o complejada.

30 La composición alcalina contiene por lo tanto para la estabilización preferentemente de forma adicional formadores de complejos quelantes con ligandos de oxígeno y/o nitrógeno, que no son ácidos carboxílicos solubles en agua de acuerdo con el componente b) de las composiciones alcalinas. En este contexto son particularmente preferentes composiciones alcalinas que contienen en calidad de componente d) adicional uno o varios de tales formadores de complejos que se seleccionan de ácidos α -hidroxicarboxílicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo y no son ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente b), así como de sus sales solubles en agua. Los ácidos α -hidroxicarboxílicos solubles en agua según el componente d) poseen además de preferencia no más de 8 átomos de carbono y principalmente se seleccionan de ácidos polihidroximonocarboxílicos y/o ácidos polihidroxidicarboxílicos con, respectivamente, al menos 4 átomos de carbono, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico y/o ácido α -hidroxibutírico, así como de sus sales solubles en agua, de modo muy particularmente preferido se seleccionan de ácido láctico y/o ácido 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanoico así como de sus sales solubles en agua.

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

40 Además, en una composición alcalina como componente e) opcional pueden emplearse aceleradores reductores que son conocidos por el estado de la técnica por parte del experto en la materia en la fosfatación. Estos incluyen hidrazina, hidroxilamina, nitroguanidina, N-óxido de N-metil morfolina, glucoheptonato, ácido ascórbico y azúcares reductores.

45 El valor de pH de la composición alcalina preferentemente no es de más de 11,0, de modo particularmente preferido de no más de 10,5, de modo especialmente preferido de no más de 10,0.

50 Las composiciones alcalinas pueden contener además compuestos tensioactivos, de preferencia tensioactivos no iónicos, con el fin de causar una limpieza adicional y una activación de las superficies metálicas, de tal modo que adicionalmente se favorece una ferrización homogénea sobre las superficies de zinc. Los tensioactivos no iónicos se seleccionan en este caso de preferencia de uno o de varios alcoholes grasos C10-C18, etoxilados y/o propoxilados, con en total al menos dos, aunque no más de 12, grupos alcoxi, de modo particularmente preferido grupos etoxi y/o propoxi que pueden presentarse parcialmente con protección de grupo terminal con un resto alquilo, de modo

particularmente preferido con un resto metilo, etilo, propilo, butilo. La fracción de tensioactivos no iónicos en una composición alcalina para una limpieza suficiente y activación de las superficies metálicas es preferentemente de al menos 0,01 g/l, de modo particularmente preferido de al menos 0,1 g/l, no estando contenidos por razones económicas de preferencia más de 10 g/l de tensioactivos no iónicos.

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

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

Además, la composición alcalina contiene preferentemente menos de 1 g/l de polímeros orgánicos solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, puesto que un arrastre de componentes poliméricos del pretratamiento para la ferrización a los baños posteriores para el tratamiento de conversión de química húmeda puede actuar desventajosamente sobre la formación de la capa de conversión. Por polímeros solubles en agua o capaces de dispersarse en agua se entiende según la invención compuestos orgánicos que en el caso de una ultrafiltración con un límite de exclusión nominal (NMWC "*Nominal Molecular Weight Cut-Off*") de 10.000 u permanecen en el material retenido.

En el procedimiento según la invención, en la etapa ii) primero se genera una película de capa compuesta esencialmente de hierro oxidado y/o metálico sobre las superficies de zinc ("ferrización"). Sobre las demás superficies del componente metálico, que pueden ser por ejemplo superficies de hierro, acero y/aluminio, no es detectable una capa inorgánica de este tipo. La deposición específica de la capa de pasivación sobre las superficies de zinc en el procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual después de la ferrización sigue un tratamiento de conversión de química húmeda de pasivación, conduce de manera sorprendente a una mejora ostensible de las propiedades de adherencia de pintura de estas superficies y suprime efectivamente la corrosión en cantos de corte de acero galvanizado con zinc y la corrosión por contacto de metales de hierro unidos con las superficies de zinc. Un tratamiento de conversión de química húmeda de pasivación es una medida habitual en la industria del acero y de los automóviles para el pretratamiento antes de la aplicación de una estructura orgánica de pintura de cubrimiento.

En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el componente metálico presenta superficies de acero galvanizadas con zinc. Principalmente es ventajoso el procedimiento en el caso del tratamiento de fleje de acero galvanizado con zinc, puesto que proporciona una protección anticorrosiva excelente en los cantos, y de componentes hechos de elementos estructurales metálicos, compuestos y/o unidos en un diseño mixto, de acero galvanizado con zinc, hierro y/o acero y dado el caso aluminio, ya que esto reduce mucho la corrosión por contacto.

La etapa de limpieza alcalina i) en el procedimiento de acuerdo con la invención es opcional y se requiere cuando las superficies de zinc presentan impurezas en forma de sales y grasas, por ejemplo grasas para estirado y aceites anticorrosivos.

La ferrización se efectúa en la etapa ii) del procedimiento de la invención, no estando limitada la forma de puesta en contacto con la composición alcalina a un método específico en términos de la técnica del procedimiento. Las superficies de zinc se ponen en contacto preferentemente con la composición alcalina para la ferrización por medio de inmersión o de pulverización.

En una forma preferida de realización del procedimiento, el componente metálico se pone en contacto con una composición alcalina durante al menos 3 segundos, pero no más de 4 minutos, a una temperatura de al menos 30 °C, de modo particularmente preferido de al menos 40 °C, pero no más de 70 °C, de modo particularmente preferido no más de 60 °C. Tal como ya se ha descrito, las composiciones alcalinas provocan una ferrización de las superficies de zinc. La formación de la ferrización se efectúa en este caso de manera auto-limitante, es decir que la tasa de deposición de hierro disminuye con una ferrización creciente de las superficies de zinc. Los tiempos preferidos de tratamiento o de contacto en el procedimiento de acuerdo con la invención deben seleccionarse de tal manera que la película de capa de hierro sea de al menos 20 mg/m² respecto del elemento hierro. Los tiempos de tratamiento y de contacto para lograr una película de capa mínima de este tipo varían dependiendo de la manera de aplicación y dependen particularmente del flujo de fluido acuoso que actúa sobre la superficie de metal que va a tratarse. Por lo tanto, la formación de la ferrización se efectuará más rápidamente en procedimientos en los que la composición se aplica mediante pulverización que en las aplicaciones de inmersión. De manera independiente del

modo de aplicación, debido a la ferrización auto-limitante por medio de las composiciones alcalinas no se logran películas de capa de hierro ostensiblemente por encima de 300 mg/m² respecto del elemento hierro.

5 Para una formación suficiente de capas y una protección óptima de los cantos durante el tratamiento de las superficies de acero galvanizadas con zinc, inmediatamente después de la ferrización en la etapa ii), con o sin etapa de enjuague posterior, deberían estar presentes realizadas películas de capa de hierro de preferentemente al menos 20 mg/m², de modo particularmente preferido al menos 50 mg/m², de modo especialmente preferido más de 100 mg/m² pero preferentemente no más de 250 mg/m², en cada caso con respecto al elemento hierro.

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

15 La ferrización en la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente sin corriente externa, es decir sin aplicar una fuente de tensión externa en el componente metálico.

20 En la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la invención, después de la etapa ii), se efectúa con o sin una etapa de enjuague intermedia como tratamiento de conversión de química húmeda de pasivación una fosfatación con zinc, en cuyo caso en la fosfatación con zinc es posible prescindir en gran medida de la presencia de los metales pesados Ni y/o Cu debido a la ferrización previa de las superficies de zinc del componente metálico en la etapa ii). Para una posterior fosfatación con zinc, la ferrización de las superficies de zinc produce entonces la ventaja inesperada de que para superficies de zinc fosfatadas de esta manera resulta una protección anticorrosiva y una adherencia de pintura que es comparable con la fosfatación con zinc de superficies de hierro o de acero.

25 Los componentes metálicos pretratados que presentan superficies de zinc y que provienen directamente de un procedimiento según la invención, luego son dotados preferentemente con una capa de cubrimiento orgánica, con o sin etapa intermedia de enjuague y/o secado. La primera capa de cubrimiento en el pretratamiento de elementos estructurales ya cortados, conformados y unidos es habitualmente una pintura de aplicación electroforética por inmersión, de modo particularmente preferido una pintura de inmersión catódica. Por lo contrario, después del
30 procedimiento según la invención se aplican recubrimientos orgánicos de imprimación preferentemente como primera capa de cubrimiento orgánica en el caso del recubrimiento anticorrosivo o decorativo de fleje de acero galvanizado con zinc.

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

Ejemplos de realización:

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

45 Primero, con todas las composiciones (C1-C4) se obtienen revestimientos delgados de hierro oxídico y/o metálico sobre las superficies de zinc ("ferrización"), formándose sin embargo recubrimientos particularmente homogéneos especialmente de las composiciones (C1; C5) que contienen glicina.

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

Tabla 1

Composiciones alcalinas para la ferrización

Componente:	C1	C2	C3	C4	C5
Valoración visual ²	++	+	+	O	++

¹ sobre chapa de acero electrolíticamente galvanizada con zinc (Gardobond® MBZE7)

² respecto de la homogeneidad de la ferrización:

++ recubrimiento homogéneo de color gris oscuro

+ cobertura casi completa con recubrimiento de color gris oscuro

O cobertura incompleta con recubrimiento de color gris oscuro a marrónáceo

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

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

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

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

15 A. Limpieza alcalina (pH 11):

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

20 Duración del tratamiento a 60 °C: 180 segundos

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

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

D. Activación:

25 0,1 % en peso Fixodine® 50CF (empresa Henkel)

Resto agua completamente desmineralizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Duración del tratamiento a 20 °C: 60 segundos

30 E1. Pasivación ácida:

0,34 g/l H₂ZrF₆
0,12 g/l bifluoruro de amonio
0,08 g/ Cu(NO₃)₂·3H₂O

35 Resto agua completamente desmineralizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Valor de pH 4

Duración del tratamiento a 30 °C: 120 segundos

E2. Fosfatación libre de níquel:

40 0,13 % en peso zinc
 0,09 % en peso manganeso
 0,12 % en peso nitrato
 1,63 % en peso fosfato
45 0,25 % en peso sulfato de hidroxilamina
 0,02 % en peso bifluoruro de amonio
 0,10 % en peso H₂SiF₆

Resto agua completamente desmineralizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Fluoruro libre: 40 mg/l

50 Ácido libre: 1,3 puntos (pH 3,6)

Ácido total: 26 puntos (pH 8,5)

Duración del tratamiento a 50 °C: 180 segundos

E3. Fosfatación que contiene níquel (fosfatación tricatiónica):

55 0,13 % en peso zinc
 0,09 % en peso manganeso

	0,10 % en peso	níquel
	0,32 % en peso	nitrito
	1,63 % en peso	fosfato
5	0,25 % en peso	sulfato de hidroxilamina
	0,02 % en peso	bifluoruro de amonio
	0,10 % en peso	H ₂ SiF ₆

Resto agua completamente desmineralizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Fluoruro libre: 40 mg/l

10 Ácido libre: 1,3 puntos (pH 3,6)

Ácido total: 26,5 puntos (pH 8,5)

Duración de tratamiento a 50 °C: 180 segundos

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

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

25

Tabla 2

Diferentes secuencias procedimentales para el tratamiento anticorrosivo de fleje de acero electrolíticamente galvanizado con zinc (Gardobond® MBZE7, Chemetall) y los resultados en términos de infiltración en grieta y en el ensayo de impacto de piedra

	Secuencia procedimental	Infiltración en grieta ¹ en mm	Valor K ¹	Película de capa ² ZnPO ₄ en g/m ²	Película de capa ³ Hierro en mg/m ²
B1	A-B-C5-B-E1-B-F	2,0	3,5	-	193
B2	A-B-C5-B-D-E2-B-F	1,9	2,5	2,6	202
V1	A-B-E1-B-F	4,0	4,5	-	-
V2	A-B-D-E2-B-F	3,9	5,0	2,9	-
V3	A-B-D-E3-B-F	2,3	3,5	3,0	-

¹ Impacto con piedra e infiltración en grieta de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20567-1 después de exposición según el ensayo de clima variable VDA 621-415 (10 semanas)

² determinado disolviendo la capa de fosfato al zinc con CrO₃ acuoso al 5% en peso, que se ha puesto en contacto con una superficie definida de la chapa galvanizada con zinc inmediatamente después de la etapa procedimental E2 o E3 a 25 °C durante 5 min y determinación del contenido de fósforo en la misma solución decapante con ICP-OES. El peso de la capa de fosfato al zinc resulta de la multiplicación de la cantidad referida al área de fósforo por el factor 6,23.

³ determinación cuantitativa de la cantidad de iones de hierro (III) por medio del fotómetro-UV (empresa WTW, PhotoFlex®) en 300 μl de volumen de muestra de una solución al 5% en peso de ácido nítrico que inmediatamente después de la etapa procedimental "C" fue dosificado con pipeta usando un anillo de celda de medición (empresa Helmut-Fischer) sobre una superficie definida de la chapa galvanizada con zinc de 1,33 cm² y después de 30 segundos de tiempo de actuación a una temperatura de 25 °C fue tomada por la misma pipeta y transferida a la cubeta de medición de UV, en la cual se habían colocado 5 ml de una solución al 1,0 % en peso de tiocianato de sodio para determinar la absorción a una longitud de onda de 517 nm y una temperatura de 25 °C. La calibración se efectuó en el procedimiento de dos puntos determinando los valores de absorción de volúmenes idénticos (300 μl) de dos soluciones estándar de nitrato de hierro (III) en ácido nítrico al 5% en peso, que se transfirieron a la cubeta de medición que contenía 5 ml de una solución de tiocianato de sodio al 1,0 % en peso para determinar los valores de absorción a 25 °C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento de superficies de acero galvanizadas con zinc, caracterizado por que las superficies de acero galvanizadas con zinc
- 5 ii) se ponen en contacto con una composición alcalina con un valor de pH de al menos 8,5 que contiene
- a) al menos 0,01 g/l de iones de hierro,
- b) uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo amino en posición α , β o γ con respecto al grupo ácido, así como sus sales solubles en agua,
- 10 c) uno o varios oxoácidos de fósforo o nitrógeno así como sus sales solubles en agua, estando presente al menos un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno en un estado de oxidación medio y
- iii) a continuación se ponen en contacto, para el tratamiento de conversión de química húmeda de pasivación, con una composición acuosa ácida que presenta un valor de pH en el intervalo de 2,5-3,6 y que contiene
- 15 a) de 0,2 a 3,0 g/l de iones de zinc (II),
- b) de 5,0 a 30 g/l de iones de fosfato calculado como P_2O_5 y
- 20 c) en cada caso menos de 0,1 g/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, en cada caso con respecto al elemento metálico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) están contenidos al menos 1 g/l, preferentemente al menos 2 g/l, aunque en total no más de 10 g/l de iones de hierro.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, o con ambas, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente b) y sus sales solubles en agua es de al menos 1 : 12, de preferencia al menos 1 : 8, aunque no más de 2 : 1, de preferencia no más de 1 : 1.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) los ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente b) se seleccionan de α -aminoácidos que presentan de preferencia, además de grupos amino y carboxilo, exclusivamente grupos hidroxilo y de manera particularmente preferida se seleccionan de lisina, serina, treonina, alanina, glicina, ácido aspártico y/o ácido glutámico.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) la relación molar entre iones de hierro y oxoácidos de fósforo o nitrógeno según el componente c) y sus sales solubles en agua es de al menos 1 : 10, de preferencia al menos de 1 : 6, aunque de no más de 3 : 1, de preferencia no más de 2 : 1.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) los oxoácidos de fósforo o nitrógeno del componente c) se seleccionan entre ácido hiponitroso, ácido hiponítrico, ácido nitroso, ácido hipofosfórico, ácido hipodifosfónico, ácido difosfórico (III, V), ácido fosfónico, ácido difosfónico y/o ácido fosfínico, así como sus sales solubles en agua.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) están contenidos como componente d) adicionalmente uno o varios ácidos α -hidroxicarboxílicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo y no son ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente b), así como sus sales solubles en agua.
- 50 8. Procedimiento de acuerdo la reivindicación 7, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) la relación molar entre los iones de hierro y los ácidos α -hidroxicarboxílicos solubles en agua según el componente d) y sus sales solubles en agua es de al menos 1 : 4, de preferencia de al menos 1 : 3, aunque de no más de 2 : 1, de preferencia no más de 1 : 1.
- 55 9. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores 7 y 8, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) los ácidos α -hidroxicarboxílicos solubles en agua según el componente d) presentan no más de 8 átomos de carbono y preferentemente se seleccionan de ácidos polihidroximonocarboxílicos y/o ácidos polihidroxidicarboxílicos con, respectivamente, al menos 4 átomos de carbono, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido láctico y/o ácido α -hidroxibutírico.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) el valor de pH es de no más de 11,0, de preferencia no más de 10,5, de modo particularmente preferido de no más de 10,0.
- 65

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la composición alcalina en la etapa ii) no están contenidos iones de zinc en una cantidad tal para la cual la relación entre la fracción molar total de iones de zinc y de hierro y la fracción molar total de ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente b) y ácidos α -hidroxicarboxílicos orgánicos solubles en agua según el componente d) y sus respectivas sales solubles en agua es de más de 1 : 1, de preferencia de más de 2 : 3.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa ii) se efectúa sin corriente externa.