

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 203**

51 Int. Cl.:

C23C 22/60 (2006.01)
C23C 22/77 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/86 (2006.01)
C23G 1/14 (2006.01)
C23G 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2015 PCT/EP2015/076282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16075183**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2015 E 15797897 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3218531**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación selectiva de iones zinc de soluciones de baño alcalinas en el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie**

30 Prioridad:

13.11.2014 DE 102014223169

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

21.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BROUWER, JAN-WILLEM y
ATALEJO, FERNANDO JOSE RESANO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 701 203 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 para la eliminación selectiva de iones zinc de soluciones de baño alcalinas en el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie, que presentan superficies de zinc, comprendiendo el procedimiento un pretratamiento alcalino así como a un procedimiento para la eliminación selectiva de iones zinc de una solución de baño alcalina para el tratamiento de superficie en serie de superficies metálicas, que presentan superficies de zinc. De acuerdo con la
10 invención, para llevar a cabo el procedimiento respectivo se pone en contacto una parte de la solución de baño alcalina respectiva con una resina de intercambio iónico, que porta grupos funcionales seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo que va a intercambiarse con la valencia respectiva n.

15 La limpieza y acondicionamiento de superficie de piezas metálicas antes de su tratamiento subsiguiente representa un objetivo convencional en la industria del tratamiento de metales. Las piezas de metal pueden estar ensuciadas por ejemplo con suciedad de pigmento, polvo, partículas metálicas, aceites anticorrosión, lubricantes refrigerantes o adyuvantes de conformación. Antes del tratamiento subsiguiente, tal como en particular antes de un tratamiento anticorrosión (por ejemplo fosfatación, cromado, reacción con fluoruros complejos etc.), estas impurezas tienen que
20 eliminarse mediante una solución limpiadora adecuada. La limpieza deberá cumplir además el objetivo de que se acondicionen previamente las superficies de metal para el tratamiento anticorrosión posterior. El acondicionamiento previo es un tipo de activación de las superficies metálicas, que en particular en el caso de un tratamiento de conversión químico en húmedo posterior lleva a revestimientos protectores frente a la corrosión, inorgánicos, homogéneos, con grosor de capa suficiente. Un acondicionamiento previo o activación de este tipo se inicia
25 mediante un proceso de decapado y puede comprender además la ocupación de las superficies de metal con elementos extraños metálicos. Un acondicionamiento previo conocido en el estado de la técnica, que con el tratamiento de conversión posterior proporciona una mejora de las propiedades anticorrosión, es por ejemplo el recubrimiento con capa de hierro alcalino de acero galvanizado, que se describe en detalle en el documento DE 102010001686.

30 Los limpiadores o baños de activación industriales como el recubrimiento con capa de hierro mencionado anteriormente están ajustados por regla general de manera alcalina como pretratamiento químico en húmedo antes de un tratamiento de conversión y presentan valores de pH en el intervalo por encima de 7, por ejemplo de 9 a 12. Sus constituyentes fundamentales son, además de iones hierro disueltos, álcalis así como agentes complejantes.
35 Con frecuencia, los limpiadores contienen como componentes auxiliares adicionales tensioactivos no iónicos y/o aniónicos.

Los álcalis en estos baños contribuyen por ejemplo a su poder de limpieza, saponificando estas impurezas tales como grasa y haciéndolas solubles en agua, o para la activación de superficie, decapando estas las superficies
40 metálicas. Mediante reacciones de este tipo, dado el caso también mediante arrastre, se consume alcalinidad, de modo que la acción de limpieza disminuye con el tiempo en el caso de un tratamiento de superficie de elementos constructivos en serie. Por lo tanto es habitual comprobar la alcalinidad de los baños de limpieza en determinados tiempos y, en caso necesario, completar o renovar por completo la solución con nuevos principios activos. Un procedimiento de este tipo para renovar la alcalinidad se describe en el documento EP 1051672. Algo similar es
45 válido en el caso del recubrimiento con capa de hierro alcalino de elementos constructivos metálicos en serie para los agentes complejantes e iones hierro que se consumen o arrastrados desde el baño.

El cuidado de baños de limpieza, activación y corrosión en los procedimientos industriales para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie es indispensable por consiguiente para garantizar una
50 funcionalidad y calidad estables. No obstante, en el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie que comprende un pretratamiento alcalino químico en húmedo y un tratamiento de conversión posterior, se muestra que solo la renovación del contenido en componentes activos de los baños individuales no es suficiente en la mayoría de los casos para mantener de forma duradera la funcionalidad y calidad del proceso total. De este modo, en el caso de un tratamiento de superficie de este tipo de elementos constructivos metálicos en serie, con frecuencia se establece que se produce un empeoramiento de la corrosión filiforme sobre las superficies de aluminio después
55 de un cierto tiempo de funcionamiento de la instalación, que solo puede contrarrestarse de manera insuficiente mediante la dosificación de componentes activos.

La calidad y funcionalidad de una solución de limpieza o de recubrimiento con capa de hierro puede reducirse sin embargo ya mediante el ataque por decapado por el aumento relacionado con ello de la concentración de zinc(II) así como, en el caso de que estén presentes superficies de aluminio sobre los elementos constructivos metálicos, de la
60 concentración de aluminio(III) en disolución. Los iones zinc o aluminio libres perjudican tanto la deposición de hierro como en particular los procesos siguientes tales como fosfatación y pigmentación e impiden en total la resistencia a la corrosión de las superficies de metal tratadas.

65

El documento WO 2014/0675234 enseña por lo tanto una concentración máxima de iones zinc libres, que no se superará para preservar la calidad de procesos sucesivos. Para eliminar iones zinc(II) de soluciones de limpieza y de recubrimiento con capa de hierro industriales, en el documento WO2014/0675234 se describe la dosificación de sulfuro de sodio. Aunque la adición de agentes de este tipo, que puede estabilizar y regular de manera efectiva la concentración de iones zinc, el uso de sulfuros para la eliminación de iones zinc en forma de sulfuro de zinc es indeseado con frecuencia, debido al desprendimiento de olor por la formación de sulfuro de hidrógeno que transcurre como reacción secundaria.

La dosificación de agentes complejantes, tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP; n.º de CAS 2809-21-4), que complejan cationes metálicos polivalentes, en particular iones zinc, hierro y aluminio, y con ello aceleran el ataque por decapado sobre la superficie, es sin embargo solo parcialmente adecuada para alcanzar el alto contenido debido al proceso de iones zinc en disolución. HEDP se une de manera no específica junto a iones zinc(II) tanto iones aluminio(III) como iones hierro(III), mediante lo cual la cantidad de HEDP libre, que es necesaria para mantener suficientemente en disolución tanto zinc como aluminio en forma sus complejos, tiene que aumentarse drásticamente, bajo lo cual padecen tanto la eficacia como la rentabilidad del proceso de decapado así como de recubrimiento con capa de hierro.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención estabilizar las soluciones de baño alcalinas empleadas en los procedimientos descritos anteriormente para el tratamiento de superficie químico en húmedo en serie con respecto a su eficacia y ofrecer para ello una técnica de procedimiento lo más eficiente y fiable posible de procedimiento adecuadamente controlable. En un requisito especial, la presente invención proporcionará un procedimiento para el tratamiento de superficie químico en húmedo de elementos constructivos metálicos en serie, optimizado con respecto a la eficacia y calidad de la protección anticorrosión conseguida, que comprende superficies de zinc, en las que en una primera etapa se apuesta por un recubrimiento con capa de hierro de los elementos constructivos.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención en primer lugar mediante un procedimiento para la eliminación selectiva de iones zinc a partir de una solución de baño acuosa alcalina almacenada en un tanque de sistema para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos, que presentan superficies de zinc, en serie, en el que la solución de baño acuosa alcalina contiene

- a) al menos 50 mg/kg de iones hierro(III);
 - b) al menos 50 mg/kg de iones zinc(II); y
 - c) un agente complejante Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n;
- donde la relación molar de agente complejante Y con respecto al elemento fósforo con respecto a la cantidad total de iones hierro(III) e iones zinc(II) es mayor que 1,0,

caracterizado por que una parte de la solución de baño se pone en contacto con una resina de intercambio iónico, que porta grupos funcionales seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo que va a protegerse con la valencia respectiva n.

Los compuestos, en el sentido de la presente invención, son solubles en agua, cuando su solubilidad en agua desionizada con una conductividad de no más de $1 \mu S cm^{-1}$ a una temperatura de 20 °C asciende al menos a 1 g/l.

Como tratamiento de superficie en serie es válido de acuerdo con la invención la puesta en contacto de una pluralidad de elementos constructivos metálicos con la solución de baño alcalina almacenada en el tanque de sistema para el pretratamiento químico en húmedo, sin que después de cada pretratamiento de un elemento constructivo metálico individual tenga lugar in intercambio completo con nueva preparación de la solución de baño alcalina del tanque de sistema.

Como tanque de sistema se entiende de acuerdo con la invención un recipiente, que almacena una solución de baño para la puesta en contacto con los elementos constructivos metálicos. El elemento constructivo metálico, a este respecto para la puesta en contacto con la solución de baño, puede hacerse pasar de manera sumergida a través de un tanque de sistema de este tipo o se expulsa temporalmente del tanque de sistema al menos una parte de la solución de baño para la puesta en contacto con el elemento constructivo metálico, para después de la puesta en contacto, por ejemplo después de la aplicación por pulverización, realimentar al menos en parte de nuevo al tanque de sistema.

El procedimiento para la eliminación selectiva de iones zinc de una solución de baño alcalina que contiene iones hierro(III) y agente complejante Y como componentes activos y una cantidad de iones zinc decapados a partir de los elementos constructivos metálicos se basa por consiguiente en un tratamiento por medio de una resina de intercambio iónico específica. Sorprendentemente se eliminan exclusivamente iones zinc, mientras que los iones hierro(III) en presencia del agente complejante Y permanecen en disolución, es decir, en el baño.

Para esta eliminación selectiva de los iones zinc se ha comprobado que es ventajoso cuando la relación molar de agente complejante Y con respecto al elemento fósforo con respecto a la cantidad total de iones hierro(III) e iones zinc(II) en la solución de baño es mayor que 1,5, preferentemente mayor que 2,0, de modo que está garantizado un exceso molar de grupos funcionales del agente complejante Y con respecto a los iones hierro e iones zinc. Al contrario, una relación molar mucho mayor en la solución de baño es menos eficiente, dado que en este caso se emplea claramente más agente complejante del necesario, para mantener en disolución de manera homogénea los iones hierro e iones zinc con la alcalinidad imperante. El fin es más bien un uso lo más económico posible del agente complejante Y, que está garantizado en el procedimiento de acuerdo con la invención debido a la eliminación selectiva de los iones zinc por medio la resina de intercambio iónico y de la regeneración relacionada con ella de agente complejante no unido en la solución de baño. Preferentemente, por lo tanto la relación molar de agente complejante Y con respecto al elemento fósforo con respecto a la cantidad total de iones hierro(III) e iones zinc(II) en la solución de baño del procedimiento de acuerdo con la invención para la eliminación selectiva de iones zinc no es mayor que 5,0, de manera especialmente preferente no mayor que 4,0, en particular preferentemente no mayor que 3,0.

Además, se prefiere en un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación selectiva de iones zinc, que los agentes complejantes orgánicos Y se seleccionen de compuestos orgánicos solubles en agua, que contienen adicionalmente en posición α o β con respecto a una funcionalidad $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$ un grupo amino, hidroxilo o carboxilo, preferentemente un grupo hidroxilo, de manera especialmente preferente un grupo hidroxilo, sin embargo ningún grupo amino, y en particular preferentemente presentan al menos dos grupos funcionales de este tipo seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$. Un representante especialmente preferido de un agente complejante orgánico Y es ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP).

En total es prefiere en un procedimiento de acuerdo con la invención para la separación selectiva de iones zinc preferentemente, que los agentes complejantes orgánicos Y no sean compuestos poliméricos, de modo que su masa molar sea preferentemente inferior a 500 g/mol.

La resina de intercambio iónico, para una separación lo más eficiente posible de iones zinc a partir de la solución de baño en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferentemente al menos 1,0 mol, de manera especialmente preferente en total al menos 1,5 moles, en particular preferentemente en total al menos 2,0 moles de los grupos funcionales seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$ por kilogramo de la resina de intercambio iónico.

De acuerdo con la invención además se prefiere y es especialmente ventajoso cuando la resina de intercambio iónico porta grupos funcionales que se unen más fuertemente los iones zinc, en particular se unen más fuertemente al menos en un factor de 2, preferentemente el factor de 10, que los agentes complejantes Y contenidos en la solución de baño alcalina. Esto permite de la resina de intercambio iónico, también eliminar iones zinc complejados de la solución de baño y de este modo regenerar por ejemplo los agentes complejantes contenidos en la solución de baño.

Los grupos funcionales de la resina de intercambio iónico tienen que presentar una alta afinidad para iones zinc y al mismo tiempo una afinidad menor para los iones hierro(III). Esto es válido en particular para tales procedimientos de acuerdo con la invención para la eliminación selectiva de iones zinc, en los que se emplean soluciones de baño alcalinas en tratamientos superficiales para el recubrimiento con capa de hierro de superficies de zinc. En soluciones de baño alcalinas de este tipo, el porcentaje de hierro(III) representa un componente activo, que en el procedimiento de acuerdo con la invención permanecerá de la manera más completa posible en la solución de baño y incluso no se unirá a la resina de intercambio iónico.

Se prefiere por lo tanto que los grupos funcionales de la resina de intercambio iónico se unan más débilmente a los iones hierro(III), en particular al menos en un factor de 2, preferentemente el factor de 10, que los agentes complejantes contenidos en la solución de baño alcalina. Esto permite emplear los intercambiadores de iones de manera específica para el empobrecimiento de los iones Zn(II) en la solución de baño sin influir significativa en las concentraciones de los iones Fe(III). Esto es ventajoso en particular por el contrario por que de este modo puede regularse de manera específica la concentración de iones zinc, sin influir esencialmente en el recubrimiento con propiedades de capa de hierro de la solución.

La fuerza de unión, tal como se usa en este contexto como expresión relativa, se refiere en particular a la constante de unión de complejo K_A de los agentes complejantes para los iones metálicos complejados. La constante de unión de complejo es el producto de las constantes de velocidad de las reacciones de elementos individuales para la formación de complejo, es decir de las etapas sucesivas individuales de la unión a ligando. Una unión más fuerte en un factor de 2 significa por lo tanto por ejemplo que la constante de unión de complejo K_A del agente complejante correspondiente es el doble que el valor de referencia. Las constantes de unión de complejo se refiere también en el caso de agentes complejantes que están unidos de acuerdo con la invención a un sustrato sólido, siempre a los valores correspondientes del agente complejante en solución.

En este contexto, se prefieren procedimientos para la separación selectiva de iones zinc, que con el uso de resinas de intercambio iónico con grupos funcionales de este tipo, que adicionalmente en posición α o β con respecto a un

grupo $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$ presentan un grupo amino, hidroxilo o carboxilo, de manera especialmente preferente un grupo amino, en particular preferentemente un grupo amino, sin embargo ningún grupo hidroxilo. En una forma de realización especialmente preferida, los grupos funcionales de la resina de intercambio iónico se seleccionan de grupos ácido aminoalquilfosfónico, preferentemente de grupos ácido aminometilfosfónico, de manera especialmente preferente del grupo $-NR^1-CH_2-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo que va a intercambiarse con la valencia respectiva n y R¹ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo o arilo con preferentemente en cada caso no más de 6 átomos de carbono.

En el caso de la matriz de la resina de intercambio iónico puede tratarse de los polímeros conocidos. La matriz puede componerse por ejemplo de poliestireno reticulado, por ejemplo resina de poliestireno-divinilbenceno. En procedimientos de acuerdo con la invención para la separación selectiva de iones zinc se prefiere como resina de intercambio iónico una estructura polimérica a base de los monómeros estireno, divinilbenceno y/o a base de condensados de fenol-formaldehído, se prefiere especialmente una estructura polimérica a base de los monómeros estireno y/o divinilbenceno.

En una forma de realización muy especialmente preferida, la resina de intercambio iónico presenta grupos ácido aminometilfosfónico quelatizantes y una matriz de poliestireno reticulada. Las resinas de intercambio iónico de este tipo se describen en detalle en el documento US 4.002.564 (columna 2, línea 12 - columna 3, línea 41) y se prefieren en el contexto de la presente invención.

Las resinas de intercambio iónico unidas son preferentemente sólidos insolubles en agua, en particular en forma de partícula, de manera especialmente preferente en forma de bolitas con un diámetro de bola preferido en el intervalo de 0,2 - 2 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,4 - 1,4 mm. Esto permite separar la resina de intercambio iónico de la parte de la solución de baño alcalina, que se puso en contacto con la resina de intercambio iónico y se devuelve a continuación al tanque de sistema, por ejemplo por medio de filtración o por medio de otros procedimientos de separación convencionales por ejemplo con ayuda de un ciclón o de una centrífuga. Como alternativa, la resina de intercambio iónico puede proporcionarse también en un recipiente, que se atraviesa por la parte de la solución de baño alcalina, que se pone en contacto con la resina de intercambio iónico y se devuelve a continuación al tanque de sistema, y retenerse la misma.

En las distintas formas de realización de la invención, la resina de intercambio iónico presenta una capacidad de resina para zinc disuelto de al menos 10 g/l, en particular al menos 20 g/l.

Se prefiere además que la resina de intercambio iónico cargada con iones zinc sea regenerable, es decir que los iones zinc no estén unidos de manera irreversible. Los métodos de regeneración dependen de la resina empleada y son conocidos en general en el estado de la técnica. Por "regeneración" se denomina en este sentido el desplazamiento de los iones zinc unidos a la resina de intercambio iónico por los iones de desplazamiento empleados en exceso, mediante lo cual la resina de intercambio iónico se encuentra disponible de nuevo como reactivo complejante para la eliminación selectiva de zinc disuelto a partir de las soluciones de baño alcalinas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la eliminación selectiva de iones zinc, la puesta en contacto de la solución de baño alcalina con la resina de intercambio iónico puede tener lugar de manera discontinua o de manera continua. A este respecto se pone en contacto o bien en cada caso una parte de la solución de baño con el intercambiador de iones durante un tiempo predeterminado o bien temporalmente de manera continua partes de la solución de baño durante un cierto tiempo. Preferentemente, la puesta en contacto en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar de manera continua, por ejemplo atravesando la solución de baño un recipiente que aloja a la resina de intercambio iónico.

Por consiguiente, se prefiere un procedimiento de este tipo para la eliminación selectiva de iones zinc preferentemente, en el que la puesta en contacto de una parte de la solución de baño con la resina de intercambio iónico tiene lugar en un recipiente separado espacialmente del tanque de sistema y esta parte de la solución de baño se realimenta después de la puesta en contacto de manera discontinua o de manera continua, en particular de manera continua, al tanque de sistema.

Para ello, la parte de la solución de baño para la puesta en contacto con la resina de intercambio iónico preferentemente se alimenta al recipiente a través de aberturas de entrada y después de la puesta en contacto con la resina de intercambio iónico se expulsa a través de aberturas de salida, permaneciendo la resina de intercambio iónico en el recipiente (el denominado procedimiento de derivación).

Una eliminación selectiva de iones zinc es posible en este procedimiento de acuerdo con la invención para un amplio intervalo de cantidades de los iones hierro(III). Preferentemente, el contenido de iones hierro(III) en la solución de baño sin embargo no supera 2 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 1 g/kg. Por el contrario, para el objetivo de un recubrimiento con capa de hierro suficiente de las superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos en un tratamiento de superficie correspondiente estarán contenidos preferentemente al menos 100 mg/kg, de manera especialmente preferente al menos 200 mg/kg de iones hierro(III) en la solución de baño alcalina en un procedimiento de acuerdo con la invención para la eliminación selectiva de los iones zinc.

Además, en este contexto, es decir, para un recubrimiento suficiente con capa de hierro de las superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos, es ventajoso cuando tiene lugar la eliminación selectiva de iones zinc a partir de soluciones de baño, que presentan un valor de pH de al menos 9, de manera especialmente preferente de al menos 10, ascendiendo la alcalinidad libre en cada caso preferentemente al menos a 0,5 puntos, pero preferentemente menos de 50 puntos.

La alcalinidad libre de la solución de baño alcalina para el tratamiento de superficie químico en húmedo, a partir de la que tendrá lugar una eliminación selectiva de iones zinc de acuerdo con la invención, se determina mediante titulación de 10 ml de la solución de baño con hidróxido de sodio 0,1 N hasta un valor de pH de 8,5. El valor de pH se determina a este respecto mediante potenciometría con un electrodo de gas calibrado. El volumen de los agentes de titulación que van a añadirse en mililitros corresponde entonces a la puntuación de la alcalinidad libre de la solución de baño. Esta puntuación multiplicada por el factor de 10 corresponde a su vez a la alcalinidad libre en milimoles por litro.

Para el ajuste de la alcalinidad en las soluciones de baño de la presente invención, se emplean los componentes activos habituales en el estado de la técnica. Componentes activos de este tipo son sustancias que reaccionan de manera alcalina y preferentemente seleccionadas de hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino y aminas orgánicas, en particular alcanolaminas.

Dado que las soluciones de baño especialmente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la eliminación selectiva de iones zinc a partir de soluciones de baño alcalinas se refieren especialmente para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos, se prefieren aquellos procedimientos en los que las soluciones de baño alcalinas preferentemente no contienen más de 0,6 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 0,4 g/kg de aluminio disuelto en agua, dado que por encima de estos contenidos el acondicionamiento de superficie obtenido con la solución de baño alcalina, en particular sobre elementos constructivos metálicos, presentan las superficies de aluminio adicionalmente, es menos efectivo con respecto a las propiedades anticorrosión de un recubrimiento de conversión posterior.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento optimizado con respecto a la eficacia y calidad de la protección anticorrosión conseguida para el tratamiento de superficie químico en húmedo de elementos constructivos metálicos en serie que comprende superficies de zinc y aluminio, en el que se recurre a soluciones de baño alcalinas para el recubrimiento con capa de hierro y la concentración de iones zinc se mantiene por debajo de un valor umbral predeterminado. En este segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie químico en húmedo de elementos constructivos metálicos, que presentan superficies de zinc y aluminio o en un elemento constructivo superficies de zinc y otro elemento constructivo superficies de aluminio, en serie, mediante la puesta en contacto con una solución de baño alcalina, que se almacena en un tanque de sistema y contiene

a) un agente complejante Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-\text{COOX}_{1/n}$, $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n, siendo el agente complejante en particular HEDP, y

b) iones hierro(III), preferentemente al menos 50 mg/kg, de manera especialmente preferente al menos 100 mg/kg, en particular preferentemente al menos 200 mg/kg de iones hierro(III), sin embargo preferentemente no más de 2 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 1 g/kg de iones hierro(III), se pretratan de manera química en húmedo, siendo el valor de pH de la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo mayor que 10 y la alcalinidad libre asciende al menos a 0,5 puntos, pero menos de 50 puntos, no superándose el siguiente valor máximo $\text{Zn}_{\text{máx}}$ para la concentración de zinc disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema:

$$\text{Zn}_{\text{máx}} = 0,0004 \times (\text{pH} - 9) \times [\text{FA}] + 0,6 \times [\text{Y}],$$

pH: valor de pH

$\text{Zn}_{\text{máx}}$: valor máximo para la concentración de zinc disuelto en mmol/l

[FA]: alcalinidad libre en mmol/l

[Y]: concentración en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua calculada como P_2O_6 y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-\text{COOX}_{1/n}$, $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n;

donde se impide una superación del valor máximo $\text{Zn}_{\text{máx}}$ en el pretratamiento químico en húmedo, poniéndose en contacto al menos una parte de la solución de baño alcalina del tanque de sistema con una resina de intercambio iónico de unión a zinc, para eliminar zinc disuelto a partir de una parte de la solución de baño alcalina, y la parte de la solución de baño alcalina, que se puso en contacto con la resina de intercambio iónico de unión a zinc, se devuelve a continuación al tanque de sistema.

Por una "resina de intercambio iónico de unión a zinc" de acuerdo con este segundo aspecto de la presente invención se entiende la misma resina de intercambio iónico que también se emplea para el procedimiento de acuerdo con la invención para la separación selectiva de iones zinc a partir de soluciones de baño alcalinas para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos, que presentan superficies de zinc, y se describió de acuerdo con este primer aspecto de la presente invención. Formas de realización preferidas allí descritas con respecto a la resina de intercambio iónico se prefieren por consiguiente también con respecto al segundo aspecto de la presente invención.

En un procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie que comprende un pretratamiento con solución de baño alcalina y un tratamiento de conversión posterior se garantiza que se mantenga la formación de una capa anticorrosión de alto valor cualitativo en el tratamiento de superficie en una serie, dentro de los elementos constructivos con superficies de zinc y preferentemente también elementos constructivos con superficies de aluminio así como preferentemente elementos constructivos se tratan en un modo de construcción mixto, que presentan superficies de zinc y aluminio. Esto es válido en particular para mantener la calidad del recubrimiento que va a protegerse frente a la corrosión sobre las superficies del elemento constructivo, que son superficies de aluminio. Tal como se describe en el documento WO2014/0675234, para ello es decisiva en particular la concentración de zinc disuelto en soluciones de baño alcalinas y se llega con ello a un parámetro de control que va a controlarse en el tratamiento de superficie de acuerdo con la invención. De esta manera, en el caso de superarse una concentración máxima $Zn_{m\acute{a}x}$ de zinc disuelto, no tiene lugar una activación suficiente de las superficies de aluminio de los elementos constructivos en el pretratamiento, lo que repercute de manera desventajosa sobre la formación de capa de conversión. Sorprendentemente se ha mostrado ahora que el zinc disuelto, contenido en las soluciones de baño alcalinas, puede complejarse de manera selectiva mediante dosificación de resinas de intercambio iónico de unión a zinc y por lo tanto eliminarse, sin que se eliminen componentes activos del pretratamiento, que provocará en particular un recubrimiento con capa de hierro de las superficies de zinc, a partir de la solución de baño.

Independientemente de las composiciones precisas de la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo, en un procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención resulta un desgaste por decapado considerable de las superficies de zinc de los elementos constructivos. Este desgaste por decapado en el tratamiento de superficie de acuerdo con la invención en serie lleva a que exista o se forme un porcentaje elevado estacionario de zinc disuelto en el tanque de sistema del pretratamiento químico en húmedo.

De acuerdo con la invención, por lo tanto en la realización de procedimiento se toman medidas técnicas para la eliminación o reducción del porcentaje de zinc disuelto en la solución de baño del tanque de sistema, para garantizar de manera permanente una protección contra la corrosión óptima después de tener lugar el tratamiento de conversión. En concreto, el zinc disuelto se elimina de la solución de baño mediante la puesta en contacto de al menos una parte de la solución de baño alcalina con una resina de intercambio iónico de unión a zinc o se reduce su concentración. Esta eliminación puede tener lugar de manera continua o de manera discontinua, prefiriéndose una eliminación continua. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, la eliminación del zinc disuelto no tiene lugar exclusivamente por que se desecha una parte de la solución de baño alcalina del tanque de sistema y se agrega otra parte de la solución de baño alcalina, que contiene únicamente los componentes activos de la solución de baño alcalina, al tanque de sistema.

Por componentes activos se entienden en este contexto exclusivamente componentes que son esenciales para el ajuste de la alcalinidad de las soluciones de baño o que provocan una ocupación de superficie significativa de los elementos constructivos tratados con elementos extraños o compuestos químicos y se consumen de esta manera. Una ocupación de superficie significativa existe por ejemplo cuando el porcentaje de elementos extraños sobre las superficies de metal o el porcentaje de compuestos químicos es en promedio mayor que 10 mg/m^2 . Este es por ejemplo entonces el caso cuando como en el recubrimiento con capa de hierro alcalino de acuerdo con el documento DE 102010001686 después de tener lugar el pretratamiento químico en húmedo resulta una ocupación de superficie por encima de 10 mg/m^2 con respecto al elemento extraño hierro, de modo que los iones hierro(III) en un pretratamiento alcalino de este tipo representan un componente activo. Algo similar puede ser válido para inhibidores de la corrosión que presentan una alta afinidad con respecto a las superficies de metal que van a tratarse y de este modo pueden provocar una ocupación de superficie correspondiente.

La eliminación de zinc disuelto a partir de la solución de baño alcalina para el cumplimiento del valor máximo $Zn_{m\acute{a}x}$ tiene lugar por consiguiente preferentemente no solo mediante la compensación de pérdidas por arrastre o evaporación en el tanque de sistema mediante adición de soluciones acuosas, que sustituyen únicamente los componentes activos de la solución de baño alcalina del tanque de sistema y volumen de baño. Un procedimiento de este tipo para la reducción de los porcentajes de zinc disuelto sería, un lado, extraordinariamente poco económico y, por otro lado, no sería adecuado para un control efectivo del porcentaje de zinc disuelto en el pretratamiento, dado que debería priorizarse desde el punto de vista de la técnica de procedimiento o bien la reducción del porcentaje de zinc por debajo del valor máximo $Zn_{m\acute{a}x}$ o bien la renovación según la necesidad de los componentes activos. De acuerdo con la invención se prefiere asimismo preferentemente prescindir del uso de sulfuros para la eliminación de zinc disuelto mediante la precipitación como sulfuro de zinc. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención no se emplea por lo tanto ningún sulfuro de sodio para la precipitación de zinc disuelto.

Con respecto al tratamiento de superficie en serie, en un procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención se prefiere que el tratamiento de superficie químico en húmedo de los elementos constructivos metálicos en serie tenga lugar al menos para un número de elementos constructivos metálicos tal que una superficie total solo de superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos en metros cuadrados se pretrate de manera química en húmedo con la solución de baño alcalina del tanque de sistema, que es mayor que el siguiente término:

$$\frac{V_B \times Z_{n_{\text{máx}}} \times M_{Zn}}{\Delta m_{Zn}}$$

VB: volumen de baño en m³

10 Zn_{máx}: concentración máxima de zinc disuelto en mmol/l

M_{Zn}: masa molar de zinc en g/mol

Δm_{Zn}: desgaste por decapado normalizado en superficie con respecto a las superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos en g/m²

15 Este número corresponde precisamente al número necesario teóricamente de elementos constructivos metálicos, que en el pretratamiento en serie consigue dejar superar para la concentración máxima Zn_{máx} de zinc disuelto en la solución de baño alcalina mediante el desgaste por decapado de las superficies de zinc de los elementos constructivos.

20 Es decir, si se intercambia por completo el volumen de baño del tanque de sistema que contiene la solución de baño alcalina, y con ello se interrumpe la serie, antes de tratarse la superficie total de superficies de zinc calculada de manera correspondiente a la ecuación mencionada, no puede superarse la concentración máxima Zn_{máx} de zinc disuelto en la solución de baño alcalina solo mediante procesos de decapado. Esto es válido naturalmente solo cuando al comienzo de la serie no está contenido ya zinc disuelto en la solución de baño alcalina.

25 Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie químico en húmedo se lleva a cabo de modo que el valor máximo Zn_{máx} de zinc disuelto en la solución de baño alcalina no supera el siguiente valor:

$$30 \quad Z_{n_{\text{máx}}} = 0,0004 \times (\text{pH} - 9) \times [\text{FA}] + 0,5 \times [\text{Y}]$$

pH: valor de pH

Zn_{máx}: valor máximo para la concentración de zinc disuelto en mmol/l

[FA]: alcalinidad libre en mmol/l

35 [Y]: concentración en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua calculada como P₂O₆ y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de -COOX_{1/n}, -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n}, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n.

40 El valor máximo Zn_{máx} de zinc disuelto, en el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie químico en húmedo depende de la alcalinidad del pretratamiento químico en húmedo y en una medida considerable de la concentración de agentes complejantes Y específicos. En presencia de estos agentes complejantes Y se aumenta la tolerancia con respecto a zinc disuelto proporcionalmente a su concentración. La presencia de agentes complejantes Y se prefiere por lo tanto en soluciones de baño alcalinas del pretratamiento en procedimiento de acuerdo con la invención. De manera especialmente preferente, los agentes complejantes Y están contenidos en una concentración total de al menos 0,5 mmol/l, en particular preferentemente en una concentración total de al menos 5 mmol/l, sin embargo por motivos económicos en una concentración total de preferentemente no más de 100 mmol/l, de manera especialmente preferente de no más de 80 mmol/l.

50 Se ha mostrado que en particular aquellos agentes complejantes orgánicos Y se ocupan de una concentración máxima Zn_{máx} estable como límite superior para zinc disuelto, que se seleccionan de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n}, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n. Estos agentes complejantes orgánicos se prefieren por lo tanto en procedimientos de acuerdo con la invención.

55 Además, para una eliminación selectiva de iones zinc por medio de resina de intercambio iónico de unión a zinc, en la que los iones hierro(III) permanecen en disolución, se prefiere que los agentes complejantes orgánicos Y en el procedimiento para el tratamiento de superficie se seleccionen de compuestos orgánicos solubles en agua, que contienen adicionalmente en posición α o β con respecto a una funcionalidad -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n} un grupo amino, hidroxilo o carboxilo, preferentemente un grupo hidroxilo, y de manera especialmente preferente contienen un grupo hidroxilo, sin embargo ningún grupo amino, y en particular presentan preferentemente al menos dos grupos funcionales de este tipo seleccionado de -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n}. Un representante especialmente preferido de un agente complejante orgánico Y es ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP).

60

En total se prefiere que los agentes complejantes orgánicos Y no sean compuestos poliméricos, de modo que su masa molar sea preferentemente inferior a 500 g/mol.

5 En un procedimiento especialmente preferido de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie químico en húmedo en serie, la solución de baño alcalina contiene:

- a) 0,05 - 2 g/l de iones hierro(III),
- b) 0,1 - 4 g/l de iones fosfato,
- 10 c) al menos 0,1 g/l de agentes complejantes Y seleccionados de compuestos orgánicos, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n,
- d) en total 0,01 - 10 g/l de tensioactivos no iónicos,
- e) en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en particular menos de 1 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto,

15 estando contenido no más de 10 g/l de fosfatos condensados calculado como PO_4 y la relación molar de los agentes complejantes Y con respecto al elemento fósforo con respecto a la cantidad total de iones hierro(III) e iones zinc(II) es mayor que 1,0, preferentemente mayor que 1,5, de manera especialmente preferente mayor que 2,0.

20 En un procedimiento especialmente preferido de acuerdo con la invención se elimina el zinc disuelto de manera continua a partir de la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo, extrayéndose del tanque de sistema de manera continua volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, que se ponen en contacto con las resinas de intercambio iónico de unión a zinc, según lo cual se separan los volúmenes parciales tratados de manera correspondiente de la solución de baño alcalina de la resina de intercambio iónico y entonces se devuelven al tanque de sistema. Un procedimiento de este tipo, en el que del tanque de sistema se extraen volúmenes parciales, se tratan y a continuación se devuelven de nuevo al tanque de sistema, se denomina en el estado de la técnica en general también como procedimiento de derivación.

30 En un tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie de acuerdo con la invención, en el que se tratan también elementos constructivos con superficies de aluminio, puede formarse debido a procesos de decapado en las soluciones de baño alcalinas del pretratamiento químico en húmedo también un mayor porcentaje de aluminio disuelto. Un porcentaje mayor de aluminio disuelto puede repercutir a su vez negativamente en la activación de la superficie de aluminio, de modo que después de tener lugar el tratamiento de conversión se observa una protección contra la corrosión reducida. Un ligero empeoramiento de las propiedades anticorrosión en el procedimiento de acuerdo con la invención se observa por encima de un porcentaje de aluminio de 0,4 g/l, mientras que este empeoramiento se vuelve significativo por encima de 0,6 g/l.

40 En una forma de realización preferida del tratamiento de superficie de acuerdo con la invención, las soluciones de baño alcalinas del pretratamiento químico en húmedo contienen por lo tanto aluminio disuelto en agua, no superándose sin embargo un valor máximo de 0,6 g/l, preferentemente de 0,4 g/l, para la concentración de aluminio disuelto en la solución de baño alcalina por que al menos una parte de la solución de baño alcalina del tanque de sistema se mezcla con un compuesto soluble en agua que representa una fuente de aniones silicato y se separa un precipitado que se forma en esta parte de la solución de baño alcalina dado el caso, preferentemente mediante filtración, de la solución de baño alcalina.

45 En un procedimiento especialmente preferido de acuerdo con la invención, la reducción del porcentaje de aluminio disuelto tiene lugar en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo, extrayéndose de la solución de baño del tanque de sistema de manera continua volúmenes parciales que se mezclan con el compuesto soluble en agua que representa una fuente de aniones silicato, según lo cual el porcentaje en sólidos generado en estos volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, preferentemente mediante filtración, se separa de la solución de baño alcalina y entonces se devuelven los volúmenes parciales liberados de sólido de la solución de baño alcalina, preferentemente como filtrado, al tanque de sistema.

50 En un procedimiento de derivación preferido de este tipo, la dosificación de los compuestos solubles en agua, que representa una fuente de aniones silicato, puede tener lugar independientemente de la puesta en contacto con la resina de intercambio iónico de unión a zinc. De esta manera puede tener lugar una regulación de los porcentajes de zinc disuelto y aluminio en el tanque de sistema asimismo independientemente uno de otro. En un procedimiento de derivación especialmente preferido se mezclan por lo tanto los volúmenes parciales de la solución de baño alcalina extraídos del tanque de sistema en primer lugar con cantidades correspondientes de estos reactivos de precipitación y se separa el porcentaje de sólido que se compone esencialmente de silicato de aluminio, preferentemente mediante filtración, de la solución de baño y entonces se ponen en contacto los volúmenes parciales de la solución de baño alcalina liberados de este porcentaje de sólido, preferentemente como filtrado, con la resina de intercambio iónico de unión a zinc y por último se devuelven a tanque de sistema. Como alternativa, sin embargo de manera menos preferida, tiene lugar en primer lugar la eliminación del zinc disuelto por medio de la resina de intercambio iónico de unión a zinc y entonces la precipitación del aluminio.

Como compuestos solubles en agua que representan una fuente de aniones silicato y con ello un reactivo de precipitación de aluminio disuelto, se emplean preferentemente silicatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo y/o ácido silícico.

- 5 La filtración en las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente del procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie tiene lugar preferentemente con un límite de exclusión de 0,5 μm , de manera especialmente preferente con un límite de exclusión de 0,1 μm .

10 Los porcentajes de zinc disuelto y aluminio en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo se determinan de manera analítica preferentemente de manera simultánea al proceso, es decir, durante el tratamiento de superficie de acuerdo con la invención de los elementos constructivos metálicos en serie, y se usan directa o indirectamente como parámetro de control para medidas técnicas para la reducción del porcentaje de zinc disuelto y/o aluminio en el tanque de sistema. Para ello se extrae preferentemente una corriente volumétrica del tanque de sistema, se filtra, preferentemente con un límite de exclusión de 0,1 μm , y antes de la realimentación del filtrado se extrae al tanque de sistema un volumen de muestra y se determina el porcentaje de zinc disuelto y aluminio, preferentemente mediante fotometría, comparándose el valor de determinación para los porcentajes disueltos entonces con los valores máximos preferidos mencionados anteriormente para aluminio disuelto y se compara con el valor máximo $Zn_{\text{máx}}$. Después de la toma de muestras de la solución de baño alcalina, el porcentaje de zinc disuelto y/o aluminio puede disminuir adicionalmente mediante una precipitación posterior de hidróxidos escasamente solubles. Por lo tanto, para la determinación de la concentración real y con ello de acuerdo con la invención de zinc disuelto y aluminio se prefiere que la muestra se filtre directamente después de su extracción –en el plazo de 5 minutos – en primer lugar a través de un filtro con un límite de exclusión de 0,5 μm , de manera especialmente preferente 0,1 μm , y a continuación se acidifique, preferentemente a un valor de pH de menos de 3,0. Las muestras preparadas previamente de esta manera pueden medirse de manera analítica en un instante cualquiera posterior, dado que el porcentaje de zinc disuelto o aluminio en el volumen de muestra ácido es invariable. Para cualquier método de determinación para zinc disuelto y aluminio es válido que esto pueda calibrarse con soluciones volumétricas de sustancias titrimétricas fundamentales. Una determinación fotométrica de los porcentajes de zinc disuelto y aluminio puede tener lugar en el mismo volumen de muestra o en partes separadas entre sí del volumen de muestra extraído. Se prefiere una determinación por medio de espectroscopía de emisión óptica con plasma de argón acoplado de manera inductiva (ICP-OES).

En el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie al pretratamiento químico en húmedo con la solución de baño alcalina le sigue preferentemente un tratamiento de conversión de los elementos constructivos metálicos. El tratamiento de conversión representa de acuerdo con la invención preferentemente un pretratamiento sin corriente externa químico en húmedo, en cuyo transcurso se provoca un recubrimiento inorgánico sobre las superficies de aluminio de los elementos constructivos metálicos, que se ha formado al menos parcialmente a partir de elementos de la solución de tratamiento, que no son solamente átomos de oxígeno. Los tratamientos de conversión son conocidos en el estado de la técnica en general y por ejemplo se describen en la mayoría de los casos como fosfatación, cromado y procedimientos alternativos libres de cromo, por ejemplo a base de fluoruros de metal complejos.

En particular es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie, cuando el tratamiento de conversión siguiente al pretratamiento químico en húmedo con la solución de baño alcalina tienen lugar con una composición acuosa ácida que contiene compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti y/o Si. Se prefieren en este contexto composiciones acuosas ácidas, que contienen adicionalmente compuestos, que representan una fuente de iones fluoruro. Los compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti y/o Si se seleccionan preferentemente de ácido de hexaflúor de estos elementos así como sus sales, mientras que compuestos, que representan una fuente de iones fluoruro, se seleccionan preferentemente de fluoruros de metal alcalino. El porcentaje total de compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti y/o Si asciende en la composición acuosa ácida del tratamiento de conversión del tratamiento de superficie de acuerdo con la invención preferentemente al menos a 5 ppm, en particular preferentemente al menos 10 ppm, sin embargo, la composición ácida contiene en total preferentemente no más de 1000 ppm de estos compuestos en cada caso con respecto a los elementos mencionados anteriormente. El valor de pH de la composición acuosa ácida se encuentra preferentemente en un intervalo de 2-4,5.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en especial medida para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos en serie, que están fabricados en un modo de construcción mixto, dado que para elementos constructivos de este tipo puede conseguirse de manera permanente un recubrimiento protector frente a la corrosión en su mayor parte homogéneo a lo largo de todo el elemento constructivo para minimizar la corrosión por contacto debido al tratamiento de superficie en serie de acuerdo con la invención. En particular para elementos constructivos metálicos en un modo de construcción mixto, cuyas superficies se componen en al menos el 2%, preferentemente en al menos el 5% de superficies de aluminio y en al menos el 5%, preferentemente en al menos el 10% de superficies de zinc, surte efecto de manera satisfactoria el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie en serie. La fracción porcentual de las superficies de aluminio y zinc se refiere a este respecto siempre a la superficie total del elemento constructivo metálico, que se pone en contacto con la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo.

Como superficies de zinc y aluminio son válidas en el contexto de la presente invención también superficies metálicas de aleaciones de estos metales siempre que el porcentaje de los elementos que van a alearse se encuentre por debajo del 50 % atómico. Además se forman superficies de zinc en el sentido de la presente invención también de elementos de acero galvanizados o de aleación – galvanizados, que están unidos solos o con otros elementos constructivos metálicos al elemento constructivo metálico.

Ejemplos

Se colocó un recubrimiento alcalino con solución de capa de hierro y se envió en paralelo a través de columnas con diferentes resinas de intercambio iónico. La carga específica por columna era de 5 BV/h (20 °C), ascendiendo el volumen de resina a 0,1 l con una altura de capa de 30 cm.

La solución de recubrimiento con capa de hierro tenía la siguiente composición:

- alcalinidad libre FA: 16 puntos;
- alcalinidad unida GA: 46 puntos;
- valor de pH: 11,7;
- concentración de iones Fe(III): 0,35 g/l;
- concentración de iones Zn(II): 1,0 g/l;
- HEDP: 12,0 g/l;
- P₂O₇: 1,5 g/l;
- PO₄: 3,0 g/l;

El poder de separación de distintas resinas de intercambio iónico se examinó y está recogido en la Tabla 1. Para determinar el poder de separación se examinaron la concentración de los elementos zinc y hierro en muestras de desarrollo de la solución de recubrimiento con capa de hierro mientras que se examinó un rendimiento de 10 BV (volumen de lecho) de la solución de recubrimiento con capa de hierro a 20 °C por medio de ICP-OES.

Tabla 1			
	A	B	C
Grupo funcional	-NH-CH ₂ -PO ₃ H ₂	-NH-C(=S)-NH ₂	Poliaminas
Densidad numérica* [eq/l]	1,15	1,0	1,15
Matriz	Poliestireno	Polilestireno	Copolímero de acrilato-divinilbenceno
Tamaño de partícula [mm]	0,55	0,55	0,7
	A	B	C
Selectividad ¹	⊕⊕	∅	⊖
Carga de Zn ² [g/l]	20 - 25	<1	2

* con respecto al grupo funcional respectivo en el material de resina seco determinado según el rendimiento de 2 BV y determinado como cociente $\Delta Z_n/\Delta F_e$ de la concentración diferencial de los

¹ elementos Zn y Fe

- ⊕⊕ más de 1000
- ⊕ entre 100 y 1000
- ⊖ entre 5 y 100
- ∅ menos de 5

² determinado según 10 BV y con respecto al material de resina seco.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación selectiva de iones zinc a partir de una solución de baño acuosa alcalina almacenada en un tanque de sistema para el tratamiento de superficie de elementos constructivos metálicos, que presentan superficies de zinc, en serie, en el que la solución de baño acuosa alcalina contiene
- 5 a) al menos 50 mg/kg de iones hierro(III);
 b) al menos 50 mg/kg de iones zinc(II); y
 c) un agente complejante Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n;
 en el que la relación molar de agente complejante Y con respecto al elemento fósforo con respecto a la cantidad total de iones hierro(III) e iones zinc(II) es mayor que 1,0,
- 10
 15 caracterizado por que una parte de la solución de baño se pone en contacto con una resina de intercambio iónico, que porta grupos funcionales seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo que va a intercambiarse con la valencia respectiva n.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar de agente complejante Y con respecto al elemento fósforo con respecto a iones hierro(III) en la solución de baño es mayor que 1,5, preferentemente mayor que 2,0.
- 25 3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de iones hierro(III) en la solución de baño asciende al menos a 100 mg/kg, preferentemente al menos 200 mg/kg, sin embargo preferentemente no más de 2 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 1 g/kg.
- 30 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH de la solución de baño asciende al menos a 9, preferentemente al menos 10, ascendiendo la alcalinidad libre preferentemente al menos a 0,5 puntos, pero preferentemente a menos de 50 puntos.
- 35 5. Procedimiento para el tratamiento de superficie químico en húmedo de elementos constructivos metálicos, que presentan superficies de zinc y aluminio, en serie, mediante la puesta en contacto con una solución de baño alcalina, que se almacena en un tanque de sistema y contiene
- 40 a) un agente complejante Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n, y
 b) iones hierro(III),
- 45 se pretratan de manera química en húmedo, siendo el valor de pH de la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo mayor que 10 y la alcalinidad libre asciende al menos a 0,5 puntos, pero menos de 50 puntos, no superándose el siguiente valor máximo $Zn_{m\acute{a}x}$ para la concentración de zinc disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema:
- $$Zn_{m\acute{a}x} = 0,0004 \times (pH - 9) \times [FA] + 0,6 \times [Y],$$
- 50 pH: valor de pH $Zn_{m\acute{a}x}$: valor máximo para la concentración de zinc disuelto en mmol/l
 [FA]: alcalinidad libre en mmol/l
 [Y]: concentración en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados solubles en agua calculada como P_2O_6 y/o en forma de compuestos orgánicos solubles en agua, que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-COOX_{1/n}$, $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo con la valencia respectiva n;
- 55 caracterizado por que se impide una superación del valor máximo $Zn_{m\acute{a}x}$ en el pretratamiento químico en húmedo, poniéndose en contacto al menos una parte de la solución de baño alcalina del tanque de sistema con una resina de intercambio iónico, que porta grupos funcionales seleccionados de $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo que va a intercambiarse con la valencia respectiva n, y la parte de la solución de baño alcalina, que se puso en contacto con la resina de intercambio iónico, se devuelve a continuación al tanque de sistema.
- 60 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el contenido de iones hierro(III) en la solución de baño asciende al menos a 50 mg/kg, de manera especialmente preferente al menos 100 mg/kg, en particular
- 65

preferentemente al menos 200 mg/kg, sin embargo preferentemente no más de 2 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 1 g/kg.

5 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de baño respectiva contiene preferentemente no más de 0,6 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 0,4 g/kg de aluminio disuelto en agua.

10 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que de manera discontinua o de manera continua, en particular de manera continua, se pone en contacto una parte de la solución de baño respectiva con la resina de intercambio iónico.

15 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la puesta en contacto tiene lugar en un recipiente separado espacialmente del tanque de sistema y la parte de la solución de baño respectiva se realimenta al tanque de sistema después de la puesta en contacto de manera discontinua o de manera continua, en particular de manera continua.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la parte de la solución de baño respectiva para la puesta en contacto con la resina de intercambio iónico se alimenta al recipiente a través de aberturas de entrada y después de la puesta en contacto con la resina de intercambio iónico se expulsa a través de aberturas de salida, permaneciendo la resina de intercambio iónico en el recipiente.

25 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, la resina de intercambio iónico presenta en total al menos 1,0 mol, de manera especialmente preferente en total al menos 1,5 moles, en particular preferentemente en total al menos 2,0 moles de los grupos funcionales seleccionados de -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n}, por kilogramo de la resina de intercambio iónico.

30 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, la resina de intercambio iónico presenta una estructura polimérica a base de los monómeros estireno, divinilbenceno y/o a base de condensados de fenol-formaldehído, preferentemente a base de los monómeros estireno y/o divinilbenceno.

35 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos funcionales de la resina de intercambio iónico se seleccionan de grupos ácido aminoalquilfosfónico, preferentemente de grupos ácido aminometilfosfónico, de manera especialmente preferente del grupo -NR¹.CH₂-PO₃X_{2/n}, donde X representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo que va a intercambiarse con la valencia respectiva n y R¹ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo o arilo.

40 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente complejante Y de la solución de baño respectiva adicionalmente en posición α o β con respecto a un grupo -OPO₃X_{2/n} y/o -PO₃X_{2/n} presenta un grupo amino, hidroxilo o carboxilo, preferentemente un grupo hidroxilo, de manera especialmente preferente un grupo hidroxilo, sin embargo ningún grupo amino.

45 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la resina de intercambio iónico es un sólido, que se encuentra preferentemente en forma de partícula, de manera especialmente preferente en forma de bolitas con un diámetro de bola preferido en el intervalo de 0,2 - 2 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,4 - 1,4 mm.

50 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5-15, caracterizado por que el tratamiento de superficie químico en húmedo de los elementos constructivos metálicos en serie tiene lugar al menos para un número de elementos constructivos metálicos tal que una superficie total solo de superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos en metros cuadrados se pretrata de manera química en húmedo con la solución de baño alcalina del tanque de sistema, que es mayor que el siguiente término:

$$\frac{V_B \times Z_{n_{\text{máx}}} \times M_{Zn}}{\Delta m_{Zn}}$$

55 VB: volumen de baño en m³
 Z_{n_{máx}}: concentración máxima de zinc disuelto en mmol/l
 M_{Zn}: masa molar de zinc en g/mol
 Δm_{Zn}: desgaste por decapado normalizado en superficie con respecto a las superficies de zinc de los elementos constructivos metálicos en g/m².