

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 264**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/44** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C23C 22/60** (2006.01)

**C23C 22/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2014** **E 14155058 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2907894**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un sustrato provisto de una pasivación libre de cobalto y libre de cromo-VI**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.11.2019**

73 Titular/es:

**EWALD DÖRKEN AG (100.0%)  
Wetterstrasse 58  
58313 Herdecke, DE**

72 Inventor/es:

**GROSSMANN, VERENA;  
KLÜPPEL, INGO;  
KÖSTER, CHRISTOPHER;  
REUSMANN, GERHARD y  
ROTH, MARCEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 732 264 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 preparación de un sustrato provisto de una pasivación libre de cobalto y libre de cromo-VI

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un sustrato provisto de una pasivación libre de cobalto y libre de cromo(VI).

5 La pasivación de sustratos metálicos está acreditada, sin embargo componentes de las soluciones de pasivación bajo aspectos relacionados con la salud y la protección del medio ambiente, se han puesto de manifiesto como dudosos. Así, los compuestos de cromo(VI) no se pueden emplear frecuentemente y también elementos tales como cobalto y níquel frecuentemente ya no son deseados.

10 Una composición libre de cromo(VI) y libre de cobalto para la pasivación se da a conocer en el documento US 4,578,122. Se emplean iones de nitrato y compuestos de cromo(III) en solución acuosa ácida, a la que adicionalmente se añaden iones metálicos activantes, por ejemplo, hierro, aluminio, iones de lantano o iones de cerio. La relación de iones nitrato por un lado, a iones de cromo(III) y iones metálicos activantes por otro, no debe ser menor a 4:1.

15 La adición de los iones metálicos activantes citados en el documento US 4,578,122 ya no es deseable en el futuro, bien sea por razones de protección de la salud o del medio ambiente o porque el empleo de iones metálicos es caro.

El documento DE-OS 3 213 384 da a conocer una primera pasivación ácida y una segunda pasivación alcalina, que está libre de cromo(VI) y libre de cobalto. Sin embargo, esta pasivación en dos fases no se ha optimizado todavía en cuanto a la protección contra la corrosión.

20 El documento WO 95/24517 A1 se refiere a una chapa metálica recubierta, la cual se ha tratado previamente con una capa compuesta, insoluble, que contiene siloxano. La capa compuesta se obtiene por lavado de la chapa metálica con una solución de carácter básico, que contiene al menos 0,005 mol/L de un silicato disuelto o de un aluminato disuelto, al menos 0,1% en vol. de un silano organofuncional y al menos 0,02% en volumen de un agente reticulante con 2 o 3 grupos trialcóxisililo.

25 El documento US 2006/0054248 A1 se refiere a un procedimiento para teñir y para la protección contra la corrosión de piezas metálicas por la aplicación de una solución que presenta un compuesto de cromo trivalente y al menos otra sal metálica seleccionada del grupo de sales de hierro, sales de níquel y sales de cobalto, las cuales están en condiciones junto con el compuesto de cromo de teñir la superficie de la pieza metálica, y un fosfato, así como un valor del pH en el intervalo de 0,5 a 5, sobre una superficie de la pieza metálica, para obtener una superficie teñida. A continuación se aplica una capa de cobertura (top coat) sobre la superficie teñida, para conseguir una elevada resistencia a la corrosión. La capa de cobertura puede estar configurada en este caso, por ejemplo en base de un recubrimiento de un silicato organosilánico.

35 Además, el documento GB 0297024 A se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas, especialmente superficies de cinc y superficies de aleaciones de cinc, por tratamiento con una solución ácida acuosa, que contiene cantidades eficaces de A) iones de hidrógeno para alcanzar un valor del pH de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2, B) un agente oxidante, C) al menos un elemento seleccionado entre iones de hierro, de cobalto, de níquel, de molibdeno, de manganeso, de aluminio, de lantano, iones mixtos de lantánidos o iones de cesio o sus mezclas o, en lugar de C) iones de hierro y de cobalto. Otras soluciones para el tratamiento de superficies metálicas contienen, además, D) iones de cromo, los cuales se presentan esencialmente en la escala de oxidación +3, y iones de hierro en combinación con otro metal seleccionado de C) o de iones de cesio, o de A), B), C) y D) y F), un compuesto de silicato soluble y compatible con la solución de tratamiento o A), B), C) y D) y G), una mezcla de ácido 1-hidroxietilideno-1.1-difosfónico y ácido cítrico o mezclas de A), B), C) y D) con dos o más compuestos seleccionados de E), F) y G). La solución puede contener, además de esto, opcionalmente halogenuros o un agente humectante.

45 El documento US 6,478,886 B1 se refiere a un agente para el sellado de sustratos metálicos, especialmente sustratos de cinc o de aleaciones de cinc, el cual se compone de una dispersión acuosa de A) al menos un derivado de silano y B) al menos de un dióxido de silicio coloidal y/o de un silicato coloidal. El agente se utiliza preferentemente para el recubrimiento inmediato de sustratos metálicos sin cromado previo.

El documento EP 0 337 411 B1 da a conocer un procedimiento para la preparación de un baño de pasivación ácido, que contiene cromo(III) y fluoruro, para superficies de cinc, aleaciones de cinc y cadmio.

50 El documento DE 10 2009 042 861 A1 se refiere a una composición para la pasivación de cinc y sus aleaciones, constituida por una solución de pasivación y una solución de activación, estando constituida la solución de pasivación por 20 a 200 g/l de compuestos de cromo(III), por ejemplo, como cloruro de cromo o nitrato de cromo, 20 a 600 g/l de nitrato soluble, seleccionado de nitrato de sodio, de potasio o de amonio, 5 a 100 g/l de fluoruro, seleccionado de cloruro de sodio, de potasio o de amonio, 5 a 20 g/l de ácidos orgánicos, seleccionados de ácido oxálico, ácido malónico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido acético y ácido cítrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico, y

estando constituida la solución de activación por 1 a 200 g/l de una sal de estaño(II) o de estaño(IV) y 10 a 700 g/l de un ácido fosfónico o de sus derivados.

Finalmente, la publicación científica M. Strle, B. Kurbus, S. Pejovnik e I. Kadivec, "Silane treatment of silicate fillers-II" Advanced Powder Technol., vol. 5, nº 3, 1994, páginas 269 a 279 se refiere a un procedimiento para la modificación de superficie de materiales de relleno que contienen silicatos por silanización, y el empleo de materiales de relleno modificados en polímeros orgánicos.

Por lo tanto, existe el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la pasivación de sustratos metálicos, el cual propocione una buena protección contra la corrosión y que evite riegos innecesarios para la salud y el medio ambiente.

10 El problema en que se fundamenta a invención se soluciona por un procedimiento según la reivindicación 1.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de un sustrato metálico provisto de una pasivación libre de cromo(VI) y libre de cobalto por aplicación de

15 (a) una primera pasivación ácida, depositándose sobre el sustrato para la preparación de la primera pasivación ácida una composición ácida acuosa, que comprende un compuesto de cromo(III) seleccionado del grupo de sulfato de cromo(III), hidróxido de cromo(III), dihidrógenofosfato de cromo(III), cloruro de cromo(III), nitrato de cromo(III), sulfato sódico de cromo(III), sulfato potásico de cromo(III) y sales de cromo(III) de ácidos orgánicos, presentando la composición el compuesto de cromo(III) en cantidades de al menos 0,05 g/L, referido a la composición ácida acuosa, y un ácido fosfónico y/o sus derivados en cantidades de 0,5 a 3% en peso, referido a la composición ácida acuosa, y

20 (b) una segunda pasivación alcalina sobre el sustrato metálico, empleándose para la preparación de la segunda pasivación alcalina una composición alcalina acuosa, que presenta silicatos modificados con silano y/o silicatos modificados con siloxano.

25 El procedimiento conforme a la invención, para la preparación de un sustrato metálico provisto de una pasivación libre de cromo(VI) y libre de cobalto, prevé que se apliquen una primera pasivación ácida y una segunda pasivación alcalina, conteniendo la composición alcalina acuosa empleada para la preparación de la segunda pasivación alcalina silicatos modificados con silano. La combinación de las dos pasivaciones, ácida y alcalina, proporciona una buena protección contra la corrosión.

30 La primera pasivación ácida y la segunda pasivación alcalina se aplican en forma de composiciones acuosas. El concepto de pasivación en relación con esta invención se utiliza tanto para la composición acuosa para pasivar el sustrato, respectivamente para la aplicación de las composiciones acuosas, como también para el revestimiento aplicado sobre la superficie de la pieza metálica. El tratamiento de la superficie del sustrato metálico con las composiciones acuosas ácidas y alcalinas conduce a la deposición de componentes químicos contenidos en éstas, los cuales forman sobre la superficie del sustrato un revestimiento, es decir una pasivación. El o los revestimientos proporcionan una mejor protección contra la corrosión.

35 La primera pasivación ácida conforme a la invención está libre de cromo(VI) y libre de cobalto. Preferentemente, también está libre de níquel.

40 El sustrato o la pieza de trabajo recubierto con una primera pasivación ácida, se reviste conforme a la invención con una segunda pasivación, tratándose en esta segunda pasivación de una pasivación alcalina. La protección contra la corrosión se incrementa claramente por esta segunda pasivación alcalina. Las piezas de trabajo en las cuales la pasivación ácida no contiene vanadio ni wolframio, se hacen esencialmente más resistentes contra la corrosión por una segunda pasivación alcalina aplicada sobre la primera pasivación ácida. De manera especial, la protección contra la corrosión mejora sin embargo cuando la primera pasivación ácida se prepara utilizando una composición ácida acuosa, que contiene vanadio y/o wolframio o sus compuestos.

45 Característica esencial de la invención es la aplicación de una composición acuosa que contiene silicato como segunda pasivación alcalina para revestir la primera pasivación ácida. De esta manera se deposita un compuesto de silicato sobre la primera pasivación ácida. Compuestos de silicato típicos son los vidrios solubles, pero también los polisilicatos acuosos o silicatos coloidales son bien adecuados para la segunda pasivación alcalina. Se prefiere que la segunda pasivación alcalina presente silicato de sodio, de potasio, de litio y/o de amonio. También se puede haber aplicado a la pieza de trabajo una segunda pasivación alcalina, que presente una mezcla de compuestos de silicato. Se pueden emplear tanto silicatos que se presentan en forma coloidal, como también silicatos disueltos. Como bien adecuados para la ejecución de la invención han resultado también los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano, en los cuales los silanos o siloxanos están unidos a los silicatos, preferentemente a los polisilicatos. La mayoría de los silicatos forman en presencia de agua soluciones o suspensiones alcalinas. En caso necesario, la alcalinidad se puede incrementar sin embargo por adición de lejías, por ejemplo hidróxido de sodio.

55 Como particularmente ventajoso para la preparación de la segunda pasivación alcalina ha resultado el empleo de polisilicato de litio en la composición acuosa para la pasivación de sustratos metálicos. La aplicación de una

composición acuosa de polisilicato de litio o la mezcla de polisilicato de litio con otros vidrios solubles (silicato de sodio y/o silicato de sodio) o soles coloidales de silicato sobre la primera pasivación ácida proporciona una protección contra la corrosión extraordinariamente mejor. Al mismo tiempo, con el empleo de polisilicato de litio para la preparación de la segunda pasivación alcalina se consigue evitar la formación de velos grises sobre la superficie del sustrato metálico pasivado conforme a la invención, los cuales son habituales en las pasivaciones a partir de composiciones con vidrios solubles de sodio o potasio.

Conforme a la invención la composición alcalina acuosa que se emplea para la segunda pasivación alcalina presenta un silano o siloxano. La adición del silano o siloxano sirve para incrementar más la protección contra la corrosión. Preferentemente, se emplea un vinilsilano y/o un aminosilano para la preparación de la segunda pasivación alcalina; pero también son adecuados los epoxisilanos, así como los siloxanos de los silanos presentes y los citados a continuación. Especialmente los alquilalcoxisilanos, aquí: mono-, di- o trialkilalcoxisilanos son adecuados individualmente o mezclados en combinación con silicatos para formar sobre la pieza de trabajo, tratada ya con una composición ácida acuosa, un revestimiento protector contra la corrosión. Distintos compuestos de silano se pueden emplear mezclados entre sí. Compuestos de silano particularmente adecuados son metacriloximetiltrietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, así como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

El silano o siloxano se pueden añadir, referido a la cantidad total de la composición acuosa de la segunda pasivación alcalina, en una cantidad de 1% en peso a 99% en peso. Sin embargo, las composiciones acuosas que presentan tan solo bajas cantidades de silano, por ejemplo, hasta 20% en peso, muestran ya una protección contra la corrosión claramente mejorada.

Conforme a la invención, para la preparación de la segunda pasivación alcalina se utiliza una composición alcalina acuosa, la cual presenta tanto silicatos como también silanos y/o siloxanos o mezclas de silicatos y silanos, respectivamente siloxanos, respectivamente compuestos de un componente silicático y un componente silánico, en lo siguiente: silicatos modificados con silano o compuestos de un componente silicático y un componente siloxánico, en lo siguiente: silicatos modificados con siloxano. Los silanos, respectivamente los siloxanos se unen aquí típicamente, por ejemplo por hidrólisis, como cadenas laterales covalentes al o a los silicatos. Estos silicatos modificados con silano o modificados con siloxano forman sobre una primera pasivación ácida una excelente protección contra la corrosión, la cual supera ampliamente el efecto de una simple pasivación ácida o alcalina. Los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano son detectables mediante espectroscopía NMR sobre el sustrato metálico. Especialmente, se pueden detectar enlaces carbono-silicio (enlaces SiC). Al mismo tiempo, la segunda pasivación alcalina forma una base excelente para otros recubrimientos, por ejemplo, recubrimientos colorantes o recubrimientos que contienen lubricantes u otros aditivos, los cuales mejoran aún más el uso de la superficie recubierta. Siempre que en relación con esta invención se mencionen o describan silicatos modificados con silano, también se considera y comprende siempre la utilización de silicatos modificados con siloxano.

La segunda pasivación alcalina según una forma de ejecución más preferida de la invención, se puede preparar a partir de compuestos de silicato y silano, respectivamente compuestos de siloxano parcial o – preferentemente – totalmente hidrolizados. Por la hidrólisis conjunta de silicatos y silanos, respectivamente siloxanos, en solución acuosa tiene lugar, por un lado la formación de los silicatos modificados con silano, respectivamente modificados con siloxano. Por otro lado, se pueden separar los alcoholes liberados en la hidrólisis efectuada en fábrica, de modo que se pueden poner a disposición de los usuarios composiciones alcalinas acuosas que contienen pocos compuestos orgánicos volátiles (escasos VOC) o que están exentos de compuestos orgánicos volátiles (exentos de VOC). Los alcoholes que se liberan en la hidrólisis se pueden separar, por ejemplo, por filtración por ultramembrana o por ósmosis inversa, pero también por destilación, por ejemplo, destilación en vacío. Las composiciones alcalinas acuosas típicas conforme a la invención para la pasivación de sustratos metálicos contienen como máximo 1% en peso de alcohol, preferentemente máximo 0,3% en peso de alcohol.

Si se desea, es posible añadir, sin más, aditivos a la composición acuosa para la segunda pasivación alcalina. Por lo regular, los aditivos se añaden ya a la composición líquida a partir de la cual se prepara la segunda pasivación alcalina. Estos despliegan su efecto como, por ejemplo en el caso de los desespumantes o estabilizantes, o bien durante la aplicación o también, por ejemplo en el caso de lubricantes o colorantes, después de aplicar y eventualmente secar la segunda pasivación alcalina.

Según una forma de ejecución ventajosa de la invención, para la preparación de la primera pasivación ácida del sustrato metálico, se propone emplear una composición ácida acuosa libre de cromo(VI) y de cobalto, la cual presenta un compuesto de cromo(III), un ácido inorgánico y opcionalmente una fuente de flúor, y que se caracteriza porque la composición acuosa presenta un compuesto de los metales vanadio o wolframio, pudiéndose emplear este compuesto metálico respectivamente solo o mezclado con otros compuestos de vanadio o wolframio.

Los compuestos de molibdeno, vanadio y wolframio proporcionan ya en combinación con los componentes conocidos de la primera pasivación ácida, anteriormente citados, una excelente protección contra la corrosión, presentando la composición conforme a la invención tanto en la manipulación de la composición acuosa, por ejemplo durante el recubrimiento, pero también como pasivación lista para aplicar, un riesgo considerablemente

reducido de daños a la salud y al medio ambiente y, por ello, puede utilizarse con elevada seguridad de fabricación. Los compuestos de molibdeno, vanadio y wolframio se incorporan en la primera pasivación ácida y provocan allí una mejora de la protección contra la corrosión.

5 Las composiciones ácidas y alcalinas acuosas utilizadas conforme a la invención para pasivar sustratos metálicos en general son adecuadas para todas las superficies metálicas, respectivamente sustratos, pero particularmente bien para las piezas de trabajo con una superficie de acero, hierro, aluminio o cinc, pero especialmente también para piezas de trabajo cuyas superficies estén provistas con una aleación de uno o dos de los metales aluminio y cinc con otros metales. Típicamente son adecuadas, por ejemplo, una aleación de cinc-aluminio, una aleación de aluminio o una aleación de cinc con otros metales tales como, por ejemplo, hierro o magnesio, por ejemplo, con una aleación de hierro-cinc, las cuales globalmente se pueden proveer con un recubrimiento de protección contra la corrosión. El grosor de capa del recubrimiento de metal o aleación, aplicado, representa entre 5 µm y 100 µm. La aleación metálica aplicada sobre un sustrato se presenta como capa discreta. Un típico caso de aplicación es el "Coil-Coating", es decir la pasivación de acero en banda.

15 Ventajosamente, en la composición ácida acuosa para la pasivación se utilizan compuestos de metal-oxígeno de los metales molibdeno, vanadio y/o wolframio. Preferentemente, uno o varios de los compuestos expuestos a continuación se emplean en la composición ácida acuosa: ortovanadato de potasio, metavanadato de potasio, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio, wolframato de sodio, parawolframato de sodio y pentóxido de vanadio, así como molibdato de sodio, y molibdato de potasio. Ventajosamente se emplean compuestos de los metales molibdeno, vanadio y/o wolframio, los cuales se disocian en la composición ácida acuosa para pasivar y, por ello, liberan aniones molibdato, aniones vanadato, y/o aniones wolframato. Los aniones molibdato, aniones vanadato y aniones wolframato se incorporan en la capa de pasivación y provocan la formación de una protección contra la corrosión muy buena, ya solo en la pasivación ácida.

25 Conforme a la invención, la composición ácida acuosa contiene un ácido fosfónico o una mezcla de ácidos fosfónicos. De modo particularmente preferido se emplean ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo ácido (1-hidroxietano-1,1-diil)-bifosfónico, ácido 2-fosfonobutanol-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiamintetrametilenfosfónico o dietilentriaminpentametilenfosfónico o sus mezclas. También el empleo de sales del ácido fosfónico puede resultar ventajoso en relación con la invención. Particularmente adecuados son los fosfonatos citados a continuación, empleados en cada caso aisladamente o mezclados: (1-hidroxietan-1,1-diilo)bisfosfonato tetrasódico, (1-hidroxietan-1,1-diilo)bisfosfonato trisódico, etilendiamintetrametilenfosfonato pentasódico o dietilentriaminpentametilenfosfonato heptasódico. Estas sales se disocian en la composición de pasivación ácida acuosa, de modo que los fosfonatos se encuentran disponibles como formadores de complejos. Los ácidos fosfónicos y sus derivados se pueden emplear también ulteriormente de forma ventajosa en combinación con composiciones de vanadio y wolframio en composiciones ácidas acuosas. Aquí se ha acreditado el empleo de ácido fosfónico como formador de complejos.

35 En el marco de la presente invención se prefiere que las composiciones ácidas acuosas para pasivar sustratos metálicos presenten uno o varios elementos o compuestos del grupo que comprende molibdeno, manganeso, cerio y lantano. Por adición de estos elementos o de sus compuestos, preferentemente sus sales y óxidos, se alcanza una mejora ulterior de las propiedades anticorrosivas de la pasivación conforme a la invención.

40 La composición ácida acuosa para la pasivación muestra en el marco de la presente invención un compuesto de cromo(III) o una mezcla de compuestos de cromo(III), la cual se selecciona del grupo de sulfato de cromo(III), hidróxido de cromo(III), dihidrógenofosfato de cromo(III), cloruro de cromo(III), nitrato de cromo(III), cromo(III)sulfato de sodio, cromo(III)sulfato de potasio, y la cual contiene sales de cromo(III) de ácidos orgánicos. Se ha confirmado, que una composición ácida acuosa para la pasivación presenta también sin el empleo de un compuesto de cromo(VI) buenas propiedades de protección contra la corrosión. El compuesto de cromo(III) se emplea en una cantidad de al menos 0,05 g/l a máximo hasta la saturación.

50 Se ha acreditado, además, como ventajoso el añadir a la composición ácida acuosa para la pasivación un compuesto de nitrato o una mezcla de compuestos de nitrato. En este caso, junto a los ácidos que contienen nitrógeno, como por ejemplo ácido nítrico, se añaden también preferentemente sales de estos ácidos. Sales típicas que son particularmente adecuadas para su empleo en las composiciones para la pasivación son sales de los metales alcalinos, sales de amonio o sales que en la composición para la pasivación contienen iones metálicos, por ejemplo, nitrato de cromo(III). Los compuestos de cromo(III) y de nitrógeno antes descritos se presentan en la composición ácida acuosa para la pasivación en forma esencialmente disociada. La proporción de los compuestos de nitrato representa preferentemente 5% en peso a 20% en peso referido a toda la composición que se emplea para la pasivación.

55 También es ventajoso el empleo de una composición ácida acuosa libre de cobalto y cromo(VI) para la pasivación de sustratos metálicos, la cual presenta un compuesto de cromo(III), un ácido, iones metálicos, iones nitrato y opcionalmente una fuente de flúor, así como un ácido fosfónico y/o sus derivados, y que se caracteriza porque los iones nitrato unidos a la suma de iones cromo y iones metálicos se emplean en una relación de máximo 3 : 1, preferentemente como máximo 1 : 3. El reducido empleo de nitrato en la utilización de esta composición ácida acuosa para la pasivación, resulta como ventajoso puesto que se liberan menos gases nitrosos.

Recomendable para la aplicación segura del recubrimiento y la formación de una buena protección contra la corrosión es sin embargo, que la composición ácida acuosa para la pasivación se ajuste a un valor del pH < 4, preferentemente a un valor del pH < 3. Para garantizar esto, se añade un ácido o una mezcla de ácidos. Como particularmente ventajoso ha resultado el empleo de ácidos orgánicos y/o inorgánicos, típicamente uno o varios ácidos del grupo que comprende ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y/o ácido sulfúrico como ácidos inorgánicos y ácido fórmico, ácido succínico, ácido acético, ácido oxálico, ácido peracético, ácido salicílico y ácido cítrico como ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos solos no garantizan siempre el alcanzar el valor del pH deseado, sin embargo su adición resulta conveniente, puesto que los ácidos orgánicos actúan además como formadores de complejos en la composición ácida acuosa.

Para obtener una buena adherencia de la pasivación, la composición ácida acuosa presenta preferentemente una fuente de flúor. Tal fuente de flúor es preferentemente un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados del grupo que comprende ácido fluorhídrico, ácido hexafluorotitanico, ácido hexafluorocircónico, fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de potasio (KF), fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F), bifluoruro de sodio (NaHF<sub>2</sub>), bifluoruro de potasio (KHF<sub>2</sub>) y bifluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>). Los compuestos de flúor empleados como fuente de flúor se emplean en una cantidad de 0,1% en peso a 5% en peso referido a la composición acuosa. Los compuestos de flúor se emplean preferentemente como polvo soluble, puro.

Aquí se advierte expresamente, que la utilización anteriormente descrita de los elementos o compuestos que contienen vanadio, wolframio, molibdeno, manganeso, cerio o lantano, así como del ácido fosfónico y sus derivados, puede tener lugar en cada caso aisladamente o en combinación arbitraria. Las composiciones ácidas acuosas que contienen uno o varios de estos elemento o compuestos, proporcionan ya, solo como pasivación ácida, una buena protección contra la corrosión.

La composición ácida acuosa para la pasivación de sustratos metálicos está constituida en gran medida esencialmente por sustancias ampliamente inocuas para la salud y que no cargan, o solo un poco, el medio ambiente. Está libre de compuestos de cobalto, níquel y cromo(VI). Más preferentemente está también libre de compuestos peroxídicos y se pueden preparar sin la utilización de ácidos carboxílicos. Además, en formas de ejecución preferidas se minimiza el empleo de compuestos de nitrato, de manera que se reduce mucho la emisión de gases nitrosos.

La aplicación de la composición ácida acuosa para la pasivación tiene lugar a temperatura ambiente, como máximo a temperaturas de hasta 80°C. En la mayoría de los casos, el sustrato metálico se sumerge en un baño de la composición ácida acuosa y, a continuación, en la composición alcalina acuosa para la pasivación, pero las composiciones para pasivar se pueden aplicar también sobre el sustrato metálico mediante otros procedimientos de aplicación habituales y conocidos (pulverización, inmersión, inmersión-centrifugación, por rasqueta, por rodillos). La aplicación de las composiciones acuosas para pasivar tiene lugar generalmente durante un tiempo de tratamiento que representa entre 1 segundo y 180 segundos, preferentemente aproximadamente 30 segundos a 120 segundos. La aplicación de la composición para pasivar puede ir seguida de un secado que se puede llevar a cabo a temperaturas entre la temperatura ambiente y aproximadamente 250°C. El secado se orienta solo a retirar el líquido en exceso; un fraguado rápido, por ejemplo, una hidrólisis o condensación de los componentes que forman el recubrimiento de pasivación sobre el sustrato metálico no es necesario.

Eventualmente, antes de la aplicación de la composición para pasivar el sustrato metálico se puede limpiar, especialmente desengrasar. Soluciones acuosas para limpiar y desengrasar son conocidas en el estado de la técnica.

La primera pasivación ácida se aplica con un grosor de capa de 10 nm a 1 µm, preferentemente en un grosor de capa de 20 nm a 500 nm. La segunda pasivación alcalina se aplica con un grosor de capa de 10 nm a 1µm, preferentemente en un grosor de capa de 10 nm a 500 nm. Estas finas capas resultan por la adhesión de las soluciones acuosas sobre el sustrato, respectivamente sobre las capas de pasivación precedentes, un subsiguiente endurecimiento no es necesario. El grosor de capa no varía después de la aplicación y el secado.

Las composiciones ácidas y alcalinas que se requieren para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención se suministran preferentemente en forma de concentrado, el cual para la aplicación se diluye con agua en una relación de concentrado: agua de 1:5 a 1:20, frecuentemente 1:10. Cada una de las composiciones ácidas o alcalinas acuosas se ofrecen respectivamente como productos de un solo componente.

Conforme la invención, la excelente protección contra la corrosión se alcanza aplicando primero una pasivación ácida y a continuación una pasivación alcalina sobre el sustrato metálico. De forma correspondiente, un análisis del sustrato acabado de recubrir muestra que, partiendo del sustrato, se detecta primero una primera capa de pasivación, la cual presenta cromo y nitrógeno, así como eventualmente flúor, vanadio y/o wolframio y, alternativamente, también otros elementos metálicos o raros. Sin embargo, esta primera capa de pasivación habitualmente no contiene silicio, así como ninguno de los elementos sodio, potasio o litio. Sobre esta primera capa de pasivación se aplica una segunda capa de pasivación. Por lo tanto, la segunda capa de pasivación no se aplica inmediatamente sobre el sustrato metálico. En la segunda capa de pasivación se pueden detectar típicamente silicio así como sodio, potasio y/o litio, Esta segunda capa de pasivación, por lo regular no presenta cromo, flúor,

wolframio, vanadio u otros elementos metálicos o raros. En las dos capas de pasivación se pueden detectar eventualmente elementos no metálicos tales como por ejemplo, carbono, fósforo o nitrógeno.

Detalles de la invención se ilustran con ayuda de los siguientes ejemplos de ejecución:

5 Para todos los ejemplos siguientes es válido que los datos cuantitativos se dan en % en peso referido a la composición global de la respectiva composición acuosa que se emplea para preparar la pasivación. Si no se indica lo contrario, se emplearon sustancias puras (100%). La preparación de la composición ácida o alcalina acuosa para la pasivación se efectúa por mezcla, respectivamente por solución de los componentes individuales.

10 El agua en el caso de la composición ácida acuosa se incorpora en la composición líquida para pasivar sobre todo, por ejemplo por la solución de sal de cromo(III), aquí un sulfato o un nitrato. Cantidades menores se añaden al final. Estas composiciones presentan un valor del pH de 1,5 a 1,8. Pueden almacenarse, sin más, durante más de seis meses.

15 La preparación de la composición alcalina acuosa tiene lugar típicamente ajustando el contenido de la sustancia sólida, respectivamente la proporción cuantitativa de los silicatos acuosos por adición de las correspondientes cantidades de agua y, siempre que se haya previsto, por mezcla con silanos. Si se emplean silicatos y eventualmente silanos o siloxanos total o parcialmente hidrolizados, la hidrólisis se lleva a cabo en fábrica, de manera que los productos listos para emplear presentan frente a los productos no hidrolizados un contenido de alcohol reducido, respectivamente que en la elaboración liberan menos alcohol.

20 Por la aplicación de la composición ácida acuosa para la pasivación por medio de rodillos a temperatura ambiente sobre las chapas de acero con una superficie que aquí se compone, por ejemplo, de una aleación de hierro-cinc, se crea sobre el sustrato metálico una capa de pasivación. La aplicación tiene lugar por una disposición de rodillos por la que pasa la chapa de acero. A continuación se lava para separar la composición ácida en exceso. El subsiguiente secado se realiza aquí por medio de una estufa de secado a 150°C, la cual es recorrida por la chapa de acero provista con la primera pasivación, en un tiempo de máximo 10 minutos. De la misma manera se crea el segundo recubrimiento alcalino.

25 **Ejemplos de ejecución de las Tablas 1 y 2**

Las Tablas 1 y 2 muestran sobre todo composiciones de una composición ácida acuosa para una primera pasivación ácida que contiene compuestos de vanadio y wolframio.

30 El sulfato de cromo(III) y el nitrato de cromo(III) son individualmente o - como en el ensayo 11 - también juntos, el componente principal de la composición para la pasivación. Empleados respectivamente como solución al 20%, la proporción del compuesto de cromo(III) representa en la composición para pasivar entre 64,0% en peso y 77,2% en peso.

35 Ciertamente, un compuesto de nitrato se puede añadir también en forma de nitrato de cromo(III), pero preferentemente - como se representa en las Tablas 1, 2 - se añade una sal de nitrato, aquí nitrato de sodio. La proporción del compuesto de nitrato representa preferentemente entre 13% en peso y 16% en peso, pero se puede situar también en 5% en peso a 10% en peso.

Como fuente opcional de flúor se emplea preferentemente una sal de flúor. En las formas de ejecución conforme a la Tabla 1 y 2 se trata de un hidrógenodifluoruro de sodio; sin embargo también son adecuados otros compuestos de flúor, los cuales han sido citados anteriormente.

40 Las formas de ejecución de la composición conforme a la invención en las Tablas 1 y 2 muestran que aisladamente o en combinación se pueden añadir ácidos orgánicos. Estos ácidos actúan como formadores de complejos, pero fomentan también un bajo valor del pH. Sin embargo, esencial para el ajuste del valor del pH es, sobre todo, la adición de un ácido inorgánico, preferentemente ácido nítrico.

Tabla 1 Composiciones para la pasivación ácida (sulfato de cromo(III))

Procedimiento nº:	1	2	3	4	5
	n. e. <sup>1</sup>	n. e. <sup>1</sup>	n. e. <sup>1</sup>	n. e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>
<b>Compuesto de cromo(III)</b>					
Sulfato de cromo(II) (solución al 20%)	77,2%	72,7%	72,7%	64,0%	70,0%
Ensayo nº					
Nitrato de sodio	9,7%	15,8%	15,8%	13,5%	13,5%
<b>Compuesto de flúor</b>					
Hidrógenodifluoruro de sodio	3,5%	2,8%	2,8%	2,8%	1,2%

<b>Acido orgánico</b>					
Acido cítrico			2,5%	2,5%	2,5%
Acido oxálico	2,5%	2,5%			
<b>Acido inorgánico</b>					
Acido nítrico HNO <sub>3</sub>	3,1%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%
<b>Compuesto de vanadio o wolframio</b>					
Vanadato de sodio		1,5%	1,5%		
Vanadato de potasio					
Sulfato de vanadilo				15,0%	
Wolframato de sodio					
Molibdato de sodio			0,5%		
Molibdato de potasio					
<b>Acido fosfónico</b>					
Acido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico					1,5
Agua	4,0%	2,5%	2,5%		9,1%
Suma	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
<sup>1</sup> n.e = no conforme a la invención					
<sup>2</sup> erf. = conforme a la invención					

5 Sin embargo, el empleo de ácido nítrico se prefiere tan solo porque se contempla como fuente adicional de iones nitrato. El valor del pH preferentemente inferior a 4 también se puede ajustar bien con, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico, así como igualmente se pueden emplear mezclas de ácidos orgánicos e inorgánicos, véanse los ensayos 11, 12 en la Tabla 2. Por lo regular, es suficiente el empleo de escasas cantidades de hasta 5% en peso de ácido inorgánico para ajustar el valor del pH < 4.

10 La adición de vanadatos y wolframatos tiene lugar en cantidades entre 0,1% en peso y 5% en peso, preferentemente en cantidades de 0,5% en peso a 3% en peso. Las formas de ejecución conforme a las Tablas 1, 2 muestran que ya pequeñas cantidades de vanadatos o wolframatos o mezclas de vanadatos y wolframatos incrementan claramente el efecto protector contra la corrosión de una composición de pasivación.

El efecto anticorrosivo de esta primera solución ácida de pasivación se incrementa aún mas si se emplean molibdatos o manganatos o mezclas de vanadatos y manganatos. Cantidades de 0,05% en peso a 3% en peso del respectivo compuesto de molibdeno son suficientes para alcanzar un claro efecto sinérgico en la protección contra la corrosión. Preferentemente, se emplean hasta 1,5% en peso de molibdatos y hasta 0,5% en peso de manganatos.

15 Además, la adición de ácidos fosfónicos resulta ventajosa. Actúan como formadores de complejos. La adición de algunos ácidos sulfónicos ya es efectiva. Pero también la adición de mezclas de distintos ácidos fosfónicos muestra buenos resultados. Los ácidos fosfónicos se añaden en cantidades de 0,01% en peso a 5% en peso, preferentemente en cantidades de 0,5% en peso a 3% en peso. Aquí se vuelve a advertir expresamente que el empleo de elementos o compuestos, que contienen vanadio, wolframio, molibdeno, manganeso, cerio o lantano, así como de ácido fosfónico y sus derivados, en cada caso separadamente o en combinación arbitraria, garantiza ya en 20 una primera pasivación ácida buenas propiedades de protección contra la corrosión.

Tabla 2 Composición para la pasivación ácida (nitrato y sulfato de cromo(III))

Ensayo nº:	6	7	8	9	10	11	12
	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>
Compuesto de cromo(III)	Propor- ción						
Solución de sulfato de cromo(III) al 20%						5,0%	70,0%

ES 2 732 264 T3

Ensayo nº:	6	7	8	9	10	11	12
	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>
Solución de nitrato de cromo(III) al 20%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	65,7%	
Compuesto de nitrato							
Nitrato de sodio	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%	15,8%
Compuesto de flúor							
Hidrógenodifluoruro de sodio	0,2%	0,2%	0,2%	1,7%	1,7%	1,7%	1,7%
Acido orgánico							
Acido cítrico	1,0%		1,0%	2,5%	2,5%	0,1%	0,1%
Acido oxálico		2,5%					
Acido salicílico		2,5%					
Acido succínico	1,0%		1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Acido inorgánico							
Acido nítrico HNO <sub>3</sub>	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%	1,2%	1,2%
Acido sulfúrico						1,5%	1,5%
Compuesto de vanadio o wolframio							
Vanadato de sodio							
Vanadato de potasio				1,5%			
Sulfato de vanadilo			1,3%	1,3%			
Wolframato de sodio	1,0%		1,0%	1,0%			
Molibdato de sodio					1,0%	1,0%	1,0%
Molibdato de potasio					0,5%	0,5%	0,5%
Acido fosfónico							
Acido 1-hidroxieta-1,1-difosfónico	1,0%					1,0%	1,0%
Acido amino-tris(metilenfosfónico )							
Acido etilendiamin-tetra(metilenfosfónico)	1,0%		0,7%				

## ES 2 732 264 T3

Ensayo n°:	6	7	8	9	10	11	12
	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>	erf. <sup>2</sup>
Acido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico)					1,5%	1,0%	1,0%
Acido hexametilendiamino-tetra(metilenfosfónico)							
Acido hidroxietil-amino-di(metilenfosfónico)					0,5%	0,5%	0,5%
Acido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico						0,5%	0,5%
Acido bis(hexametilentriamin-penta(metilenfosfónico))					0,2%	0,2%	0,2%
Permanganato de sodio					0,1%	0,1%	0,1%
Agua	11,1%	11,1%	11,1%	7,3%	7,3%	3,2%	3,9%
Suma	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

<sup>1</sup> n.e. = no conforme a la invención

<sup>2</sup> erf. = conforme a la invención

La primera pasivación ácida se aplica sobre chapas de acero con una superficie de aleación de hierro-cinc, las cuales de manera conocida pueden haber sido tratadas previamente, las cuales por ejemplo, se limpiaron o desengrasaron especialmente.

### 5 Ejemplos de ejecución de las Tablas 3 y 4

Sobre la primera pasivación ácida secada, la cual se aplicó a partir de una composición ácida acuosa sobre la chapa de acero con superficie de aleación de hierro-cinc, se aplica conforme a la invención una segunda pasivación alcalina. En primer lugar, sobre la primera pasivación ácida se aplican conforme a los ejemplos de ejecución 1 y 2 las composiciones alcalinas acuosas que se citan a continuación con más detalle, para preparar una segunda pasivación alcalina.

Esta segunda pasivación se aplica en forma de una composición acuosa. La composición de recubrimiento acuosa es alcalina, pudiéndose alcanzar un valor del pH > 9, preferentemente entre pH 10 y pH 12, ciertamente también por el empleo de lejías. Sin embargo, ya se ajusta habitualmente un valor de pH alcalino por el empleo de silicatos, por ejemplo, silicatos alcalinos. Para llevar a cabo los ejemplos de ejecución 3 y 4 se emplean polisilicatos. El contenido de sustancia sólida (sustancia sólida referida a la cantidad total de la solución acuosa) representa para los polisilicatos de litio preferentemente empleados el 20%, para soluciones de silicato de sodio y de potasio (vidrio soluble) 40% y para silicatos coloidales 20%, siendo también disponibles y adecuados los silicatos coloidales con un contenido de sustancia sólida de hasta 30%. El peso molecular del polisilicato de litio representa 200 y 300 g/mol, y con ello se sitúa por debajo del peso molecular del vidrio soluble empleado. En cada caso, el silano se emplea siempre con 100% de sustancia sólida.

Tabla 3 Segunda pasivación alcalina (Composición acuosa de polisilicato y silano)

Componente de silano	Ensayo N°	Polisilicato de litio	Ensayo N°	Vidrio soluble de sodio	Ensayo N°	Silicato coloidal
Metacriloximetiltrietoxisilano	1	0	14	0	27	0
Metacriloximetiltrietoxisilano	2	15,2	15	1,3	28	27,8
3-aminopropilmetildietoxisilano	3	4,1	16	41,5	29	17,3
3-aminopropiltrietoxisilano	4	7,5	17	33,2	30	47,5
N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano	5	70,8	18	1,5	31	13,9
3-glicidiloxipropiltrietoxisilano	6	19,3	19	2,9	32	28,9
Viniltrietoxisilano	7	5,9	20	70,2	33	55,5
Viniltrietoxisilano	8	30,1	21	23,2	34	5,2
Metiltrietoxisilano	9	100,0	22	100,0	35	100,0
Metiltrietoxisilano	10	20,3	23	7,9	36	48,7
3-mercaptopropiltrietoxisilano	11	7,5	24	21,3	37	2,3
CoatOSil MP 200*	12	27,5	25	3,9	38	45,0
N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina	13	25,6	26	9,2	39	44,1

- La Tabla 3 muestra composiciones para una segunda pasivación alcalina, la cual se compone, a excepción de dos ensayos de referencia con polisilicato de silicio (ensayo nº 1) y metiltrimetoxisilano (ensayo nº 9), en cada caso de un silicato modificado con silano. Los datos indican en cada caso la cantidad empleada de silano en % en peso referido a la composición total del silano y del silicato. Se complementa con silicato al 100% en peso. Así se compone, por ejemplo, una composición alcalina acuosa para la preparación de una segunda pasivación alcalina a partir de viniltrimetoxisilano y polisilicato de litio (ensayo nº 7) a partir de 5,9% en peso de silano y 94,1% en peso de polisilicato de litio (contenido de sustancia sólida 20%). Aquí, la composición alcalina acuosa muestra por lo tanto un polisilicato de litio modificado con silano, aminofuncional. Una segunda pasivación alcalina alternativa se prepara a partir de una composición alcalina acuosa que presenta viniltrimetoxisilano y vidrio soluble de sodio (ensayo nº 20); esta composición alcalina acuosa se compone de 70,2% en peso de silano y 29,8% en peso de silicato (contenido de sustancia sólida 40%). Aquí, la composición alcalina acuosa muestra por lo tanto un silicato modificado con silano, vinilofuncional. Se emplean silicato coloidal, vidrio soluble de sodio (polisilicato de sodio) y polisilicato de litio, siendo preferido este último. Se emplea un producto totalmente hidrolizado, por lo que se posibilita esencialmente una aplicación libre de VOC de la segunda pasivación alcalina.
- La chapa de acero tratada con la primera pasivación ácida conforme a los ejemplos de ejecución 1 y 2 se sumerge en la composición acuosa o en el líquido de recubrimiento de un silicato modificado con silano y, a continuación, se seca, para lo cual se emplean las mismas condiciones de aplicación que las descritas para la preparación de la primera pasivación ácida.
- Igualmente bien adecuadas como segunda pasivación alcalina son las composiciones alcalinas acuosas que presentan un silicato, el cual está modificado con diferentes silanos. La Tabla 4 muestra tales composiciones, en las que se han empleado hasta ocho silanos diferentes, en cada caso para la modificación de un silicato.
- Los ensayos de las Tablas 3, 4 muestran que para el silicato modificado con silano las proporciones de silano y silicato pueden variar en un amplio intervalo. La proporción de silicato puede variar entre 1% en peso y 99% en peso, preferentemente representa entre 20% en peso y 90% en peso. El silano se puede emplear en iguales cantidades que el silicato; los dos se emplean respectivamente en proporciones complementarias, de modo que en las recetas aquí indicadas, suman hasta 100% en peso. Preferentemente, se emplean hasta 20% en peso de silano. Referido al contenido de sustancia sólida, según una forma de ejecución particularmente ventajosa, se emplean polisilicato de litio y silano en una relación de aproximadamente 1:1.
- Con la primera pasivación ácida se aplican capas muy finas de hasta 300 nm, generalmente de hasta 150 nm, preferentemente de hasta 100 nm. A pesar del poco grosor de capa la primera pasivación conforme a la invención proporciona una buena protección contra la corrosión. La segunda pasivación alcalina se aplica en un grosor de capa de hasta 1 µm, ventajosamente de 10 nm a 500 nm. El grosor de la segunda capa representa aquí, preferentemente 300 nm.

Tabla 4 Segunda pasivación alcalina (Composición acuosa de polisilicato y múltiples silanos)

Componente silano / Ensayo nº	40	41	42	43	44
Metacriloximetiltrietoxisilano	1,0 %	15,0 %	0,0 %	5,0 %	2,0 %
3-aminopropilmetildietoxisilano			5,0 %		1,0 %
3-aminopropiltrietoxisilano				1,3 %	
N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano			15,0 %		
3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	4,0 %	20,0 %		21,0 %	5,0 %
Viniltrimetoxisilano		5,0 %	2,0 %	2,7 %	5,0 %
Viniltrietoxisilano					1,5 %
3-mercaptopropiltrimetoxisilano				5,0 %	3,0 %
CoatOSil MP 200*	5,0 %	25,0 %	2,0 %	5,0 %	45,0 %

Componente silicato, en cada caso empleado como polisilicato					
Polisilicato de litio	90,0 %				
Vidrio soluble de sodio			70,0 %	55,0 %	
Silicato coloidal		20,0 %			30,0 %
*CoatOSil MP 200 es un oligómero del gammaglicidiloxipropiltrimetoxisilano					

5 La composición acuosa para la segunda pasivación alcalina se preparó por hidrólisis conjunta de los silanos, respectivamente siloxanos y los silicatos, aquí polisilicatos, y subsiguiente separación de los alcoholes liberados mediante destilación en vacío.

Las composiciones descritas en las Tablas 1-4 para la primera pasivación ácida (Tablas 1, 2) y la segunda pasivación alcalina (tablas 3, 4) se aplicaron sucesivamente sobre chapas de acero tal como se indicó anteriormente en relación con la aplicación de la primera pasivación ácida.

10 Pero para la comparación se ensayaron también chapas de acero sin tratar, así como chapas de acero que se proveyeron solo con una primera pasivación ácida o solo con una segunda pasivación. Estos objetos comparativos y las chapas de acero provistas conforme a la invención con las dos pasivaciones ácidas y alcalinas se sometieron después al ensayo neutro de la niebla salina DIN EN ISO 9227. Los resultados de este ensayo se han recopilado en la Tabla 5. Todas las chapas de acero empleadas para los ensayos de ejecución 1 a 4 presentan una superficie de aleación con cinc.

15 La fila 1 de la Tabla 5 muestra respectivamente los resultados de la protección contra la corrosión de chapas de acero que se ensayaron con la primera pasivación ácida pero sin la segunda pasivación alcalina. La casilla 1 de la Tabla 5 muestra chapas de acero que se ensayaron sin la primera pasivación ácida pero sí con la segunda pasivación alcalina. El resultado del ensayo en la casilla 1 y fila 1 muestra los resultados del ensayo de una chapa de acero sin pasivación.

20 Las casillas 1-12 de la Tabla 5 muestran respectivamente los resultados de la protección contra la corrosión para las composiciones acuosas indicadas en las Tablas 1 y 2 de la primera pasivación ácida. Las filas 1-44 muestran en la Tabla 5 las segundas pasivaciones alcalinas aplicadas respectivamente sobre estas pasivaciones ácidas.

Las composiciones de la primera pasivación ácida de los ensayos 1,5 y 7 se llevaron a cabo sin compuestos de vanadio o wolframio.

25 Los resultados representados en la Tabla 5 se evalúan tal como sigue:

-- ninguna protección contra la corrosión: tiempo de permanencia en el ensayo de la niebla salina < 24 horas

- moderada protección contra la corrosión: tiempo de permanencia en el ensayo de la niebla salina > 24 horas

O protección media contra la corrosión: tiempo de permanencia en el ensayo de la niebla salina > 48 horas

+ buena protección contra la corrosión: tiempo de permanencia en el ensayo de la niebla salina > 150 horas

30 ++ excelente protección contra la corrosión: tiempo de estancia en el ensayo de la niebla salina > 360 horas

(óxido blanco), tiempo de permanencia en el ensayo de la niebla salina > 720 horas (óxido rojo)

35 Individualmente, la comparación de la respectiva primera casilla en la Tabla 5 con las demás casillas muestra, que sin la primera pasivación ácida, pero con una segunda pasivación alcalina, por lo demás de eficacia muy buena, también se puede alcanzar una protección media contra la corrosión. Por otro lado, se pone de manifiesto que para la creación de una protección contra la corrosión buena o excelente es ciertamente importante que antes se haya aplicado ya una pasivación ácida, que la calidad de la protección contra la corrosión, medida, para la pasivación en dos capas conforme a la invención depende, sin embargo, más bien de la composición de la segunda pasivación alcalina. Esto se puede deducir porque los resultados en una fila (excepto la casilla "sin") se han de disponer respectivamente de la misma manera.

40 Además, se pone de manifiesto que las composiciones para la segunda pasivación alcalina, las cuales contienen un polisilicato de litio modificado con silano, proporcionan mayoritariamente una protección contra la corrosión extraordinariamente notable, cuando se aplican sobre una pasivación ácida (ensayos 1-13 de la segunda

pasivación). Resultados particularmente buenos los proporcionan las pasivaciones ácidas y alcalinas conformes a la invención, cuando la pasivación ácida contiene vanadio, wolframio o sus compuestos. Pero también las composiciones alcalinas acuosas a partir de un silicato modificado con silano proporcionan muy mayoritariamente una notable protección contra la corrosión sobre la capa inferior de una pasivación ácida.

- 5 Una pasivación alcalina, en la cual se emplean silicato coloidal o vidrio soluble en combinación con silano, es decir modificado con silano, y la cual se ha aplicado sobre una pasivación ácida, conduce a buenos resultados, en parte también notables en el ensayo neutro de la niebla salina.

Tabla 5 Resultados del ensayo de la protección contra la corrosión

		1ª pasivación													
		Variante													
		sin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
		n.e. <sup>1</sup>	n.e. <sup>1</sup>	n.e. <sup>1</sup>	n.e. <sup>1</sup>	e. <sup>2</sup>	e. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	e. <sup>2</sup>	n.e. <sup>1</sup>	e. <sup>2</sup>	e. <sup>2</sup>	e. <sup>2</sup>		
2ª pasivación	Variante	sin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	sin	—	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0
	1	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++	
	3	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	4	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	5	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	6	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	7	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	8	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	10	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	11	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	12	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	13	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	14	-	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	
	15	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	16	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	17	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	18	0	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	
	19	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	
	20	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
	21	0	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	
22	0	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0		
23	0	0	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+		

24	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
25	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
26	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
27	-	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
28	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
29	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
30	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
31	0	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
32	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
33	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
34	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
35	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
36	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
37	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
38	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
39	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
40	0	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
41	0	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
42	0	0	++	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++
43	0	0	++	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++
44	0	0	++	++	++	++	++	++	0	++	++	++	++	++

<sup>1</sup> n.e. = no conforme a la invención

<sup>2</sup> e. = conforme a la invención

5 Las chapas de acero que no están provistas o solo lo están con una pasivación ácida o con una pasivación alcalina, con una superficie que está recubierta con una aleación de hierro-cinc, y también las chapas de acero provistas conforme a la invención con una primera pasivación ácida y una segunda pasivación alcalina, las cuales presentan una superficie de aleación de hierro-cinc, se ensayaron en cuanto a su resistencia a la corrosión, en el ensayo neutro de la niebla salina tal como se mencionó anteriormente. Una chapa de acero con una superficie a base de una aleación de hierro-cinc, pero sin recubrimiento alguno, muestra una resistencia a la corrosión de menos de 24 horas (ensayo casilla 1, fila 1: --). Las chapas de acero recubiertas con una aleación de hierro-cinc, las cuales en cualquier caso habían recibido una pasivación ácida (ensayos de la fila 1) o solo habían recibido una pasivación alcalina (ensayos de la casilla 1) muestran en el ensayo de la niebla salina una baja o media resistencia a la corrosión.

10 Las chapas de acero con una superficie de aleación de hierro-cinc, sobre las que se aplicaron tanto una primera pasivación ácida como también una segunda pasivación alcalina que presenta silicatos modificados con silano, por lo regular muestran una protección contra la corrosión al menos buena, pero frecuentemente excelente.

15 Particularmente destacables son los resultados de los sustratos pasivados de forma ácida preparados utilizando compuestos de vanadio y de wolframio (ensayos 2-4, 6, 8-12), los cuales fueron tratados después conforme a la invención con una segunda pasivación alcalina.

En la evaluación del efecto, en el que participa la segunda pasivación alcalina para la protección contra la corrosión, se pone de manifiesto que las pasivaciones alcalinas con polisilicato de litio (ensayos filas 1-13) ofrece mayormente una excelente protección contra la corrosión, especialmente cuando el polisilicato de litio se modifica con uno o varios silanos o siloxanos.

5 También los silicatos coloidales, respectivamente los soles de silicato provocan una buena estabilidad a la corrosión, especialmente cuando los silicatos coloidales se modifican en combinación con silanos o siloxanos (ensayos 28-39; 41, 44). Lo mismo es válido para los silicatos que se modifican al mismo tiempo mezclados con varios silanos o siloxanos. Aquí se alcanzan muy mayoritariamente resultados excelentes en el ensayo de la niebla salina.

10 Pero también los vidrios solubles son muy bien adecuados para la preparación de soluciones de pasivación acuosas alcalinas; las pasivaciones que fueron preparadas con tales soluciones muestran, especialmente cuando los silicatos empleados se modificaron con silanos o siloxano, buenos resultados de protección contra la corrosión (ensayos 14-26; 42, 43).

15 Hay que destacar, que estas pasivaciones, las cuales ofrecen una buena a excelente protección contra la corrosión, se bastan sin compuestos de cobalto ni de cromo(VI). Es además destacable, que estas pasivaciones alcalinas y ácidas se pueden aplicar y secar esencialmente libres de VOC, no finalmente, porque preferentemente se emplean silicatos totalmente hidrolizados, modificados con silano, especialmente silicatos.

20 Además, se pone de manifiesto que el efecto de la segunda pasivación alcalina no depende de la composición de la primera pasivación ácida. Más bien se pone de manifiesto que en la combinación de una pasivación ácida y una alcalina se puede alcanzar una buena a muy buena protección contra la corrosión, también cuando, por ejemplo, en la pasivación ácida haya contenidos pocos o ningún compuesto de vanadio o de wolframio.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un sustrato metálico provisto de una pasivación libre de cromo(VI) y libre de cobalto, por aplicación de
- 5 (a) una primera pasivación ácida, depositándose sobre el sustrato para la preparación de la primera pasivación ácida una composición ácida acuosa, que comprende un compuesto de cromo(III) seleccionado del grupo de sulfato de cromo(III), hidróxido de cromo(III), dihidrógenofosfato de cromo(III), cloruro de cromo(III), nitrato de cromo(III), sulfato sódico de cromo(III), sulfato potásico de cromo(III) y sales de cromo(III) de ácidos orgánicos, presentando la composición el compuesto de cromo(III) en cantidades de al menos 0,05 g/l referido a la composición ácida acuosa, y un ácido fosfónico y/o sus derivados en cantidades de 0,5 a 3% en peso referido a la composición ácida acuosa, y
- 10 (b) una segunda pasivación alcalina sobre el sustrato metálico, empleándose para la preparación de la segunda pasivación alcalina una composición alcalina acuosa, que presenta silicatos modificados con silano y/o silicatos modificados con siloxano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que con la segunda pasivación alcalina se aplica sobre el sustrato una composición alcalina acuosa, la cual presenta un silicato modificado con silano y/o modificada con siloxano, con una proporción de 1% en peso a 99% en peso de silano de silano.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que para la preparación de la segunda pasivación alcalina se aplica sobre el sustrato metálico una composición alcalina acuosa, la cual presenta uno o varios silicatos del grupo que comprende soles coloidales de silicato, silicato de sodio, de potasio, de litio y de amonio, todos los silicatos también presentes en forma de polisilicatos.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que para la preparación de la segunda pasivación alcalina se aplica una composición alcalina acuosa que presenta polisilicato de litio o una mezcla de polisilicato de litio con soles coloidales de silicato, silicato de sodio, silicato de potasio y/o silicato de amonio.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición alcalina acuosa aplicada para la preparación de la segunda pasivación alcalina presenta un vinilsilano, un aminosilano o un silano epoxifuncional y/o un siloxano o una mezcla de estos silanos o siloxanos.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la solución acuosa aplicada para la preparación de la segunda pasivación alcalina presenta uno o varios silanos del grupo que comprende metacriloximetiltrietoxisilano, metacriloximetiltrietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, así como 3-mercaptopropiltrimetoxi-silano, así como siloxanos.
- 30 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición alcalina acuosa empleada para la preparación de la segunda pasivación alcalina se emplean silicatos, silanos, siloxanos, silicatos modificados con silano y/o silicatos modificados con siloxano, los cuales se emplean en forma parcial o totalmente hidrolizada.
- 35 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, caracterizado por que se recubre un sustrato que presenta una superficie metálica del grupo, que comprende una superficie de cinc, aluminio, de una aleación de aluminio-cinc, de una aleación de hierro-cinc o de una aleación de cinc o aluminio con uno o varios metales diferentes.
- 40 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, caracterizado por que la segunda pasivación alcalina presenta un grosor de capa de 10 nm a 1 µm, preferentemente de 20 nm a 500 nm.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se aplica una primera pasivación ácida, la cual eventualmente se seca a continuación, y porque sobre la primera pasivación secada, se aplica una segunda pasivación alcalina.
- 45 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta un compuesto de nitrato.
- 50 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta una fuente de flúor, seleccionándose como fuente de flúor un compuesto del grupo que comprende ácido fluorhídrico, ácido hexafluorotitanico, ácido hexafluorocircónico, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de amonio, bifluoruro de sodio, bifluoruro de potasio y bifluoruro de amonio.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta uno o varios compuestos de los metales molibdeno, vanadio o wolframio.
- 5 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta uno o varios de los compuestos del grupo que comprende molibdato de potasio, molibdato de sodio, ortovanadato de potasio, metavanadato de potasio, ortovanadato de sodio, metavanadato de sorio, wolframato de sodio, parawolframato de sodio y pentóxido de vanadio.
- 10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, en la cual se emplean uno o varios ácidos del grupo que comprende (1-hidroxietano-1,1-diil)-bifosfónico, ácido 2-fosfonobutanol-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiamintetrametilenfosfónico o dietilentriamin-pentametilenfosfónico.
- 15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta individualmente o mezclados fosfonatos del grupo que comprende 1-hidroxietan-1,1-diilo)bisfosfonato- tetrasódico, (1-hidroxietan-1,1-diilo)bisfosfonato-trisódico, etilendiamintetrametilenfosfonato-pentasódico o dietilentriaminpentametilenfosfonato-heptasódico.
- 20 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que para la preparación de la primera pasivación ácida se aplica sobre el sustrato una composición ácida acuosa, la cual presenta uno o varios de los elementos o de sus compuestos, del grupo que comprende molibdeno, manganeso, cerio, lantano.
18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 17, caracterizado por que la primera pasivación ácida presenta un grosor de capa de 10 nm a 1  $\mu$ m, preferentemente hasta 500 nm.