

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 254**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C23C 22/44 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23G 1/10 (2006.01)

C23G 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16205069 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3336219**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento previo de protección contra la corrosión y de limpiado de componentes metálicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WAWRZYNIAK, JERZY-TADEUSZ;
BONGARTZ, NILS;
VRBAN, DALIJA y
ROSSMAIER, HENRY A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 734 254 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 el tratamiento previo de protección contra la corrosión y de limpiado de componentes metálicos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento previo de protección contra la corrosión y de limpiado de componentes metálicos que están fabricados al menos parcialmente de materiales metálicos de los elementos hierro, cinc y/o aluminio, mediante la utilización de una composición ácida acuosa, la cual, junto con los compuestos de los elementos Zr y/o Ti que provocan la conversión de la superficie de metal, contiene una mezcla de un diol alifático y de un compuesto polihidroxi alifático saturado. Igualmente se encuentra comprendida una
10 composición acuosa libre de cromo (VI) con base en los componentes antes mencionados, la cual arroja resultados excelentes en el limpiado y en la conversión simultánea, de protección contra la corrosión, de superficies de metal técnicas, en una etapa del procedimiento.

15 Un revestimiento de conversión con frecuencia se aplica antes de la aplicación de un revestimiento de protección y/o decorativo, como una laca, sobre sustratos de metal, en particular componentes metálicos que contienen los materiales hierro, cinc y/o aluminio. El revestimiento industrial de una pluralidad de componentes exige un tratamiento previo en serie, en el cual cada componente pasa por diferentes niveles del tratamiento, en un orden predeterminado. Un tratamiento previo en serie de esa clase comprende usualmente las etapas del procedimiento separadas unas de otras, del limpiado y del tratamiento previo, así como eventualmente del lacado, en el que después de cada etapa del
20 procedimiento en general sigue una etapa de lavado para eliminar componentes activos de la etapa del procedimiento anterior. La etapa del limpiado químico por vía húmeda de los componentes puede diseñarse con frecuencia en función del sustrato y de la clase de suciedad, en la que se encuentra a disposición una pluralidad de limpiadores alcalinos corrosivos o de limpiadores ácidos, como también limpiadores neutros, para quitar de los componentes la suciedad usual, como aceites para protección contra la corrosión, aceites de corte y lubricantes refrigerantes, y para acondicionar sus superficies metálicas para el siguiente tratamiento previo químico por vía húmeda. Los tratamientos de conversión realizados con frecuencia entretanto a escala industrial, los cuales apuntan a una protección temporaria contra la corrosión y a la puesta a disposición de una base de adhesión de laca adecuada, proporcionan a las superficies de metal revestimientos amorfos inorgánicos con base en los elementos Zr y/o Ti. Los tratamientos de conversión de esa clase, los cuales con el fin mencionado pueden producir superposiciones de capas por vía húmeda de 1-100 mg/m², referido a los elementos antes mencionados, en comparación con las capas de conversión
30 parcialmente cristalinas convencionales a base de fosfatos, poseen la ventaja de consumir menos componentes activos y, con ello, de ser más cuidadosos con los recursos, así como más eficientes en cuanto a la técnica de la instalación, debido a una cantidad más reducida de etapas del procedimiento, y de poder ser formulados libres de fosfatos. En el estado de la técnica están descritos también procedimientos de esa clase para el tratamiento de conversión, en los cuales, en una etapa, tiene lugar tanto un limpiado del componente, como también la conversión de las superficies de metal del componente.

35 En la solicitud WO 2012/178003 A2 se describe una composición ácida acuosa adecuada para el limpiado y la conversión de superficies de metal, la cual contiene una fuente para circonio disuelto en agua y una mezcla de un agente tensioactivo catiónico y no iónico, en la que como agente tensioactivo no iónico preferentemente se utilizan alquil poliglicol éter, aminas grasas etoxiladas y alcoholes grasos, así como copolímeros en bloque EO/PO, y como agentes tensioactivos catiónicos se utilizan sales de alquilamonio cuaternizadas.

40 En la solicitud EP 2 159 045 A1 se describe una chapa de aluminio revestida con laca, a la cual puede accederse mediante el tratamiento de la superficie con una solución de tratamiento libre de cromo, la cual contiene compuestos del elemento circonio y ácido poliitacónico, así como hexosa alcohólica para la complejización de iones de aluminio y el lacado subsiguiente.

45 En la solicitud US 4.148.670 se describen soluciones de tratamiento ácidas acuosas para aluminio para mejorar la adhesión de un lacado subsiguiente, las cuales contienen compuestos de circonio y/o titanio, fluoruro disuelto y fosfato, así como opcionalmente compuestos polihidroxi con no más de 6 átomos de carbono.

50 En comparación con ese estado de la técnica, el objetivo consiste en desarrollar una etapa de tratamiento de conversión alternativa, en la cual, en un paso, de manera simultánea, pueda efectuarse el limpiado de un componente metálico, en el que el procedimiento en particular debe ser adecuado para componentes que contienen el material hierro. De manera adicional, el limpiado y la conversión deben ser posibles a temperaturas lo más reducidas posible, de modo ideal marcadamente por debajo de 40 °C, para evitar la formación de películas de óxido sobre las superficies del material hierro, y en conjunto reducir marcadamente el consumo de energía en el procedimiento.

55 Dicho objetivo se soluciona en un procedimiento para el tratamiento previo de limpiado y de protección contra la corrosión de un componente metálico, el cual al menos parcialmente está compuesto de un material que mayormente se compone de uno o de varios de los metales hierro, cinc y/o aluminio, mediante la puesta en contacto del componente con una composición ácida acuosa que contiene

60 a) al menos 0,003 % en peso de dioles alifáticos que presentan al menos 4 átomos de carbono, pero no más de 10

átomos de carbono;

b) al menos 0,01 % en peso de compuestos polihidroxi alifáticos saturados que presentan más de dos grupos hidroxilo y al menos 4, pero no más de 8 átomos de carbono;

c) al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti;

d) al menos una fuente soluble en agua para iones de fluoruro.

Los componentes tratados según la presente invención pueden ser cualquier estructura espacial moldeada y conformada del modo deseado, las cuales provienen de un proceso de fabricación, en particular también productos semielaborados como bandas, chapas, barras, tubos, etc. y construcciones de material compuesto, ensambladas a partir de los productos semielaborados antes mencionados, en las que los productos semielaborados preferentemente están unidos unos con otros mediante adhesión, soldadura y/o rebordeado, formando la construcción de material compuesto.

Un material metálico se compone mayormente de los elementos hierro, cinc y/o aluminio cuando la parte atómica de esos elementos en el material en conjunto es superior a 50 at. %.

El material metálico también puede ser un sustrato revestido de forma metálica, en tanto el revestimiento metálico presente un grosor de la capa de al menos 1 μm y en más de 50 at. % se componga de los elementos constituyentes previamente definidos. Los materiales de esa clase son todos los materiales de hierro chapados, como acero recubierto de cinc de forma electrolítica o por galvanización a la llama, preferentemente chapados en forma de cinc (Z), aluminio-silicio (AS), cinc-magnesio (ZM), cinc-aluminio (ZA), aluminio-cinc (AZ) o cinc-hierro (ZF).

En el procedimiento según la invención se logra que las superficies de metal, en una etapa del procedimiento, sean tanto limpiadas de suciedad de etapas de fabricación anteriores, como de aceites de protección contra la corrosión, aceites de corte y lubricantes refrigerantes, como también que se aplique una base de adhesión de laca para la protección contra la corrosión, en forma de un revestimiento de conversión. En particular, en el procedimiento según la invención, ya a temperaturas de trabajo comparativamente reducidas, puede alcanzarse un limpiado suficiente y una conversión de protección contra la corrosión de las superficies de metal. En conjunto, el procedimiento según la invención posibilita el tratamiento previo de componentes también en instalaciones en las cuales están proporcionadas solo pocas etapas de tratamiento, en el que a la economía del proceso contribuye también adicionalmente el hecho de que el procedimiento también puede operarse a temperaturas de trabajo reducidas.

Para el procedimiento según la invención en particular ha resultado ventajoso el tratamiento de los componentes de esa clase, los cuales al menos parcialmente se componen de materiales de hierro. Sobre las superficies de los materiales de hierro, en comparación con el resto de los materiales metálicos, puede comprobarse una amplia mejora del efecto de limpiado y de la colocación de una base de adhesión de laca que protege contra la corrosión. Un material de hierro se caracteriza porque su contenido de hierro asciende a más del 50 at. %. Como material de hierro preferente se considera el acero, en el que como acero están comprendidos materiales metálicos, cuya parte en masa de hierro es mayor que aquella de cualquier otro elemento, y cuyo contenido de carbono, sin considerar los carburos, es menor que 2,06 % en peso.

Una ventaja significativa del procedimiento según la invención reside en el hecho de que un limpiado de las superficies metálicas del componente, de agentes auxiliares con base en compuestos orgánicos como aceites de protección contra la corrosión, aceites de corte y lubricantes refrigerantes de etapas de fabricación anteriores, se logra ya a temperaturas de trabajo relativamente reducidas. En una realización preferente del procedimiento según la invención, la puesta en contacto de la composición ácida acuosa, por lo tanto, tiene lugar a una temperatura de la composición de menos de 40 °C, de manera especialmente preferente de menos de 35 °C, en particular preferentemente de menos de 30 °C, pero preferentemente de al menos 20 °C. Además, a este respecto, se considera preferente que la puesta en contacto de la composición ácida acuosa, en el procedimiento según la invención, tenga lugar mediante aplicación o pulverización, de manera especialmente preferente mediante pulverización, en particular preferentemente a una presión de pulverización de al menos 1 bar, para lograr un limpiado óptimo y una conversión rápida de las superficies de metal.

Debido a la remoción de las superficies de agentes auxiliares con base en compuestos orgánicos, la cual se produce al poner en contacto el componente con la composición ácida acuosa, puede prescindirse por completo de un paso de limpiado anterior. En una realización preferente del procedimiento según la invención, por lo tanto, inmediatamente antes de la puesta en contacto del componente con la composición ácida acuosa, preferentemente mediante aplicación o pulverización, no tiene lugar un limpiado químico por vía húmeda.

Un limpiado químico por vía húmeda, según la invención, es un limpiado mediante la puesta en contacto con una composición a base de agua, la cual en total contiene al menos 0,1 % en peso de agentes tensioactivos y/o humectantes, en donde los agentes tensioactivos y/o los humectantes comprenden todos los compuestos orgánicos

que reducen la tensión superficial del agua a 20 °C y una parte de 0,1 % en peso, determinado con el procedimiento de placas de Wilhelmy.

5 Inmediatamente después de la puesta en contacto del componente con la composición ácida acuosa -con o sin una etapa intermedia de lavado y/o de secado- en el procedimiento según la invención tiene lugar preferentemente un lacado al menos parcial de las áreas del componente que previamente fueron puestas en contacto con la composición ácida acuosa, preferentemente un lacado por inmersión, en particular un lacado por inmersión eléctrico o un lacado por pulverización.

10 Una «etapa de lavado» en el sentido de la presente invención denomina un proceso que solamente está determinado para eliminar en gran medida componentes activos provenientes de un paso de tratamiento químico por vía húmeda inmediatamente anterior, los cuales se encuentran presentes disueltos en una película húmeda que se adhiere al componente, mediante una solución de lavado, desde la superficie del componente, sin que los componentes activos que se retiran sean reemplazados por otros. Componentes activos, en este contexto, son componentes contenidos en una fase líquida, los cuales provocan una ocupación analíticamente comprobable de las superficies de metal del
15 componente con constituyentes elementales de los componentes activos.

Una «etapa de secado», en el sentido de la presente invención, denomina un proceso en el cual las superficies del componente metálico que presentan una película húmeda deben ser secadas con la ayuda de medidas técnicas, por ejemplo el suministro de energía térmica o la conducción de un flujo de aire.
20

El diol alifático que debe utilizarse en un procedimiento según la invención, según el componente a), preferentemente está seleccionado de dioles cuyos grupos hidroxilo están unidos unos con otros mediante no más de 3 átomos de carbono, y de manera especialmente preferente está seleccionado de alcanodiolos acíclicos que no presentan más de 8 átomos de carbono, pero preferentemente presentan al menos 5 átomos de carbono, y en particular es 2-
25 metilpentano-2,4-diol.

El compuesto de polihidroxi que debe utilizarse en un procedimiento según la invención, según el componente b), es un compuesto alifático con más de dos grupos hidroxilo, preferentemente con más de tres grupos hidroxilo, en el que preferentemente al menos dos grupos hidroxilo están unidos uno con otro mediante no más de dos átomos de carbono («grupos hidroxilo vecinales»). De manera especialmente preferente, los compuestos de polihidroxi según el componente b) es un alditol, el cual a su vez preferentemente no presenta más de 6 átomos de carbono y de manera especialmente preferente está seleccionado de eritritol, treitol, xilitol, arabitol, ribitol, manitol o sorbitol, y de forma especialmente preferente es sorbitol.
30

Un rendimiento del limpiado excelente se logra cuando la relación, referido a la masa, de compuestos de polihidroxi según el componente b), con respecto a dioles según el componente a), asciende al menos a 0,4. Una cantidad mínima relativa de esa clase de compuesto de polihidroxi según el componente b), por lo tanto, se considera preferente en el procedimiento según la invención. De manera especialmente preferente, la relación antes mencionada asciende al menos a 1,0; en particular preferentemente al menos a 2,0. En el caso de partes relativas elevadas de compuestos de polihidroxi según el componente b), por lo demás sin variar la cantidad total de componentes activos a) y b), no puede mantenerse la buena potencia de limpiado y también la conversión simultánea de la superficie de metal pierde homogeneidad. De manera correspondiente, en el procedimiento según la invención se considera preferente que la relación, referido a la masa, de compuestos de polihidroxi según el componente b) con respecto a dioles según el
35 componente
40

a) no sea mayor que 20,0, de modo especialmente preferente que no sea mayor a 10,0, de modo completamente preferente que no sea mayor que 6,0.

50 Para una conversión suficiente de las superficies de metal del componente se considera ventajoso que la parte de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, según el componente c), en una composición ácida acuosa del procedimiento según la invención, ascienda al menos a 0,002 % en peso, de modo especialmente preferente al menos a 0,005 % en peso, calculado como cantidad de Zr, en la que por motivos económicos y para evitar un decapado excesivo de la capa de conversión, preferentemente en total no están contenidos más del 0,2 % en peso de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, calculado como cantidad de Zr, en una composición ácida acuosa del procedimiento según la invención.
55

Representantes adecuados de los compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti según el componente c) son compuestos que en una solución acuosa se disocian en aniones de fluorocomplejos. Compuestos preferentes de esa clase son por ejemplo H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 y $(NH_4)_2ZrF_6$ y los compuestos de titanio análogos. También compuestos libres de fluor de los elementos Zr o Ti, en particular del elemento Zr, pueden utilizarse según la invención como compuestos solubles en agua, por ejemplo $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ o $TiO(SO_4)$. En una realización preferente del procedimiento según la invención, en la composición ácida acuosa están contenidos fluorometalatos de los elementos Zr y/o Ti, así como sus fluorácidos, de manera especialmente preferente hexafluorocirconatos y/o hexafluorotitanatos, así como sus ácidos libres.
60
65

Además, una composición ácida del procedimiento según la invención contiene como componente d) una fuente para iones de fluoruro, la cual es necesaria para un revestimiento de conversión que protege contra la corrosión, homogéneo y reproducible, sobre las superficies de metal del componente. Como fuente para iones de fluoruro se considera adecuado todo compuesto orgánico que, disuelto en agua o dispersado, puede liberar iones de fluoruro. Una fuente preferente para iones de fluoruro son fluoruros complejos o simples. Como fluoruros simples, el especialista en la materia entiende ácidos de hidrocarburos de flúor, así como sus sales, como fluoruros alcalinos, fluoruro de amonio o bifluoruro de amonio, mientras que fluoruros complejos, según la invención, representan compuestos de coordinación en los cuales los fluoruros se encuentran presentes de forma coordinada como ligantes de uno o de varios átomos centrales. Conforme a ello, son representantes preferentes de los fluoruros complejos los compuestos complejos que contienen flúor, antes mencionados, de los elementos Zr, Ti o Si.

La parte de compuestos que representan una fuente para iones de fluoruro, en una composición ácida acuosa del procedimiento según la invención, preferentemente es al menos tan grande que en la composición acuosa resulta una cantidad de fluoruro libre de al menos 0,01 g/kg, pero preferentemente de no más de 0,6 g/kg, de manera especialmente preferente de no más de 0,2 g/kg. El contenido de fluoruro libre se determina mediante electrodo calibrado, sensible al fluoruro, directamente en la composición ácida acuosa, a 20 °C.

Además, para una conversión óptima, en particular de las superficies del material hierro, a través de la puesta en contacto según la invención, con una composición ácida acuosa, se considera preferente que la relación molar del contenido de fluoruro total con respecto a la cantidad total de los elementos Zr y/o Ti según el componente c) sea mayor que 4,5, preferentemente mayor que 5,0, de modo especialmente preferente que sea mayor que 5,5. La parte de fluoruro total se determina con un electrodo sensible al fluoruro en una parte alícuota regulada con solución tampón TISAB, de una parte de una composición ácida acuosa del procedimiento según la invención, determinado a 20 °C (TISAB: «Total Ionic Strength Adjustment Buffer»), en el que la relación de la mezcla, referida al volumen, de tampón con respecto a la parte alícuota de la composición ácida acuosa es 1: 1. La solución tampón TISAB se produce a través de la disolución de 58 g de NaCl, 1 g de citrato de sodio y 50 ml de ácido acético en 500 ml de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) y de la regulación de un valor pH de 5,3 mediante 5 N NaOH, así como del llenado a un volumen total de 1000 ml, nuevamente con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

El limpiado según la invención y la conversión simultánea de las superficies de metal del componente para producir un revestimiento de protección contra la corrosión con base en los elementos Zr y/o Ti tiene lugar en una composición ácida acuosa. En este caso, para resultados del proceso óptimos se requiere que, por una parte, se regule un balance entre la tasa de decapado y la potencia de limpiado y, por otra parte, que se regule la estabilidad de los componentes activos. De este modo, ha resultado conveniente que el valor pH de la composición ácida acuosa preferentemente se ubique por encima de 2,0, de modo especialmente preferente por encima de 3,0, de modo en particular preferente por encima de 4,0, puesto que ya tasas de decapado reducidas son suficientes para provocar un buen limpiado de las superficies metálicas. Sin embargo, para poner a disposición revestimientos de conversión homogéneos se requiere una cierta tasa de decapado para constituir una capa de difusión alcalina sobre las superficies metálicas, dentro de la cual tiene lugar la precipitación de los elementos constituyentes de la capa. A este respecto, según la invención, se consideran preferentes aquellos procedimientos en los cuales la composición ácida acuosa presenta un valor pH por debajo de 6,0, de modo especialmente preferente por debajo de 5,5, en los que la composición ácida acuosa preferentemente presenta un contenido de ácido libre de al menos 1 punto. El ácido libre se determina debido a que se diluyen 2 ml de la composición ácida acuosa en 50 ml con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), se valora con lejía de sosa 0,1 N hasta un valor pH de 5,5. El consumo de solución ácida en ml indica la cantidad de puntos del ácido libre.

Además, para la potencia de limpiado ha resultado ventajoso que una composición ácida acuosa, en el procedimiento según la invención, contenga adicionalmente iones de calcio y/o de magnesio, de manera especialmente preferente en total al menos 0,01 % en peso de iones de calcio y de magnesio, en particular preferentemente al menos 0,01 % en peso de iones de magnesio. Como fuentes preferentes para iones de magnesio y/o de calcio se consideran sus nitratos.

En una realización preferente del procedimiento según la invención, la composición ácida acuosa, para acelerar la conversión de las superficies de metal que se ponen en contacto con la composición ácida, adicionalmente contiene al menos un compuesto soluble en agua que representa una fuente para iones de cobre, preferentemente en forma de una sal soluble en agua, por ejemplo sulfato de cobre, nitrato de cobre y acetato de cobre. La presencia de iones de cobre también es ventajosa para las propiedades de protección contra la corrosión del revestimiento de conversión que se produce durante el transcurso de la conversión, en las superficies metálicas de los componentes. El contenido de iones de cobre de compuestos solubles en agua, para ello, en la composición ácida acuosa, asciende preferentemente al menos a 0,001 g/kg, de modo especialmente preferente al menos a 0,005 g/kg. No obstante, el contenido de iones de cobre preferentemente no se ubica por encima de 0,1 g/kg, preferentemente no se ubica por encima de 0,05 g/kg, puesto que de lo contrario comienza a dominar la separación del cobre elemental frente a la formación de la capa de conversión.

Además, según la invención, para una conversión rápida y reproducible de las superficies de metal, se considera

5 preferente que la composición ácida acuosa, en el procedimiento según la invención, contenga adicionalmente al menos un compuesto soluble en agua que presente un potencial de reducción estándar a un pH 0, por encima de +0,6 V (SHE), y que preferentemente esté seleccionado de compuestos de nitrógeno anorgánicas, de modo especialmente preferente del ácido nítrico y/o de ácidos nitrosos, así como de sus sales. La parte de compuestos solubles en agua para acelerar la formación de la capa de conversión preferentemente se ubica al menos en 0,001 mol/L, preferentemente al menos en 0,01 mol/L, pero por razones de rentabilidad, preferentemente en menos de 0,2 mol/L.

10 En el procedimiento según la invención debe tener lugar un limpiado y una conversión simultánea de las superficies de metal con un revestimiento que protege temporalmente de la corrosión, el cual a su vez representa solamente un revestimiento delgado amorfo, casi completamente inorgánico, con base en los elementos Zr y/o Ti. Las propiedades de un iniciador de laca no deben perderse en el curso del limpiado y del revestimiento según la invención. Por lo tanto, en una realización preferente, la parte en peso de compuestos orgánicos con un punto de ebullición o punto de desintegración por encima de 150 °C en la composición ácida acuosa, que no representan compuestos de los componentes

15 a) y b), referido a la parte total de compuestos orgánicos, es menor que 50 %, preferentemente menor que 20 %, de modo especialmente preferente menor que 10 %.

20 La presente invención comprende además una composición ácida acuosa libre de cromo (VI) y de fosfato para el limpiado y la conversión simultánea de las superficies de metal de un componente correspondiente

25 a) 0,003 - 2 % en peso de dioles alifáticos que presentan al menos 4 átomos de carbono, pero no más de 10 átomos de carbono;

b) 0,01 - 5 % en peso de compuestos polihidroxi alifáticos saturados que presentan más de dos grupos hidroxilo y al menos 4, pero no más de 8 átomos de carbono;

30 c) 0,002 - 0,2 % en peso de compuestos solubles en agua del elemento Zr, calculado como cantidad de Zr;

d) al menos 10 mg/kg de iones de fluoruro libres; y

e) preferentemente 0,01 - 1 % en peso de iones de calcio y/o de magnesio.

35 Según la invención, una composición es «libre de fosfato» cuando la parte de fosfatos disueltos en agua es menor que 100 mg/kg, preferentemente menor que 20 mg/kg, calculado como la cantidad de fósforo.

40 Según la invención, una composición es «libre de cromo (VI)» cuando la parte de compuestos del elemento cromo en la etapa de oxidación +VI, disueltos en agua, es menor que 100 mg/kg, preferentemente es menor que 20 ppm.

Las realizaciones preferentes de la composición ácida acuosa libre de cromo (VI) y de fosfato son análogas a aquellas que fueron descritas anteriormente en el marco del procedimiento según la invención para el tratamiento previo de un componente metálico, con respecto a la composición ácida acuosa.

45 Ejemplo de realización:

Placas de acero aceitadas (Gardobond® MBS 30, de la empresa Chemetall GmbH) se sometieron a un tratamiento de conversión de limpiado. El tratamiento tuvo lugar en una cámara de pulverización, a una presión de pulverización de 1 -2 bar durante 60 segundos, a 25 °C, y a un valor pH de la solución de conversión acuosa de 4,6.

50 La solución de conversión contenía 0,16 g/L de ácido hexafluoro circónico

0,32 g/L nitrato de magnesio - hexahidrato

55 0,3 g/L de sorbitol

0,1 g/L de 2-metilpentano-2,4-diol

60 En la prueba de rotura de agua, inmediatamente después del tratamiento, no se comprobó ninguna rotura de la película de agua después de la humidificación con agua urbana, y tampoco después de diez minutos de almacenamiento de las chapas en la cámara de pulverización, después de efectuado el tratamiento de conversión de limpiado, pudo determinarse una película de óxido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento previo de limpiado y de protección contra la corrosión de un componente metálico, el cual al menos parcialmente está compuesto de un material que mayormente se compone de uno o de varios de los metales hierro, cinc y/o aluminio, mediante la puesta en contacto del componente con una composición ácida acuosa que contiene
- 5
- a) al menos 0,003 % en peso de dioles alifáticos que presentan al menos 4 átomos de carbono, pero no más de 10 átomos de carbono;
- 10
- b) al menos 0,01 % en peso de compuestos polihidroxi alifáticos saturados que presentan más de dos grupos hidroxilo y al menos 4, pero no más de 8 átomos de carbono;
- 15
- c) al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti;
- d) al menos una fuente soluble en agua para iones de fluoruro.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación, referida a la masa, de compuestos polidroxilo según el componente b), con respecto a los dioles, según el componente a), es al menos 0,4, preferentemente al menos 1,0, de modo especialmente preferente al menos 2,0, pero preferentemente no es mayor que 20,0, de forma especialmente preferente no es mayor que 10,0, de forma completamente preferente no es mayor que 6,0.
- 20
3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diol alifático según el componente a) está seleccionado de dioles cuyos grupos hidroxilo están unidos unos con otros mediante no más de 3 átomos de carbono.
- 25
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el diol alifático según el componente a) está seleccionado de alcanodiolos acíclicos que no presentan más de 8 átomos de carbono, pero preferentemente presentan al menos 5 átomos de carbono, y en particular es 2-metilpentano-2,4-diol.
- 30
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los compuestos polihidroxi según el componente b) presentan más de tres grupos hidroxilo, en los que preferentemente al menos dos grupos hidroxilo están unidos uno con otro mediante no más de dos átomos de carbono, y de forma especialmente preferente es un alditol, el cual a su vez preferentemente no presenta más de 6 átomos de carbono y de manera especialmente preferente está seleccionado de eritritol, treitol, xilitol, arabitol, ribitol, manitol o sorbitol, y de forma especialmente preferente es sorbitol.
- 35
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en total están contenidos al menos 0,002 % en peso, preferentemente al menos 0,005 % en peso, de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, calculado como cantidad de Zr en la composición ácida acuosa, pero preferentemente en total no están contenidos más de 0,2 % en peso de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, calculado como cantidad de Zr.
- 40
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición ácida acuosa presenta un valor pH por debajo de 6,0, preferentemente por debajo de 5,5, pero preferentemente por encima de 2,0, de modo especialmente preferente por encima de 3,0, en particular preferentemente por encima de 4,0, en el que la composición ácida acuosa preferentemente presenta un contenido de ácido libre de al menos 1 punto.
- 45
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición ácida acuosa contiene la fuente soluble en agua para iones de fluoruro en una cantidad tal que la parte de fluoruro libre se ubica al menos en 10 mg/kg.
- 50
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición ácida acuosa adicionalmente contiene iones de calcio y/o de magnesio, preferentemente en total al menos 0,01 % en peso de iones de calcio y magnesio, de manera especialmente preferente al menos 0,01 % de iones de magnesio.
- 55
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente se compone al menos parcialmente de un material de hierro.
- 60
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la puesta en contacto tiene lugar mediante aplicación o pulverización, preferentemente mediante pulverización, de manera especialmente preferente a una presión de pulverización de al menos 1 bar.
- 65
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición

ácida acuosa, durante la puesta en contacto, presenta una temperatura de menos de 40 °C,

preferentemente de menos de 35 °C, de manera especialmente preferente de menos de 30 °C, pero preferentemente de al menos 20 °C.

5 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** inmediatamente después de la puesta en contacto del componente con la composición ácida acuosa -con o sin etapa intermedia de lavado y/o de secado- tiene lugar un lacado al menos parcial de las áreas del componente que previamente se pusieron en contacto con la composición ácida acuosa, preferentemente un lacado por inmersión o un lacado por pulverización.

10 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** inmediatamente antes de la puesta en contacto del componente con la composición ácida acuosa, en la pulverización, no tiene lugar un limpiado químico por vía húmeda.

15 15. Composición ácida acuosa libre de cromo (VI) y de fosfato, la cual contiene

a) 0,003 - 2 % en peso de dioles alifáticos que presentan al menos 4 átomos de carbono, pero no más de 10 átomos de carbono;

20 b) 0,01 - 5 % en peso de compuestos polihidroxi alifáticos saturados que presentan más de dos grupos hidroxilo y al menos 4, pero no más de 8 átomos de carbono;

c) 0,002 - 0,2 % en peso de compuestos solubles en agua del elemento Zr, calculado como cantidad de Zr;

25 d) al menos 10 mg/kg de iones de fluoruro libres.