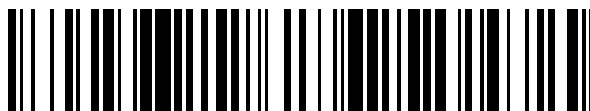


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 414**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/00</b>	(2006.01)
<b>C23G 3/02</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/60</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/83</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/73</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/62</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/66</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2012 PCT/US2012/024311**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12109339**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012 E 12745068 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2673394**

54 Título: **Procesos y composiciones para mejorar el desempeño frente a la corrosión de superficies de zinc pretratadas con óxido de zirconio**

30 Prioridad:

**08.02.2011 US 201161440657 P**

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

**03.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAPIC, EDIS;  
GOODREAU, BRUCE, H.;  
BOBADILLA, ALVARO y  
FEBBRARO, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 764 414 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**

Procesos y composiciones para mejorar el desempeño frente a la corrosión de superficies de zinc pretratadas con óxido de zirconio

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a métodos para mejorar el rendimiento frente a la corrosión de recubrimientos de conversión con óxido de zirconio depositados sobre superficies que contienen zinc, mediante el pretratamiento de las superficies que contienen zinc con una composición que contiene cobalto y/o hierro antes de ponerla en contacto con una composición de recubrimiento por conversión que forma óxido de zirconio. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso de recubrimiento de múltiples etapas y composiciones de baño usadas en el mismo que proporcionan un desempeño mejorado frente a la corrosión, particularmente corrosión cíclica, en superficies que contienen zinc, tales como Galvanizado en Caliente (en lo sucesivo denominado HDG) y Electrolgalvanizado (en lo sucesivo denominados sustratos EG). La invención también proporciona composiciones concentradas para usar en el baño, métodos para preparar y usar el concentrado y el baño de acuerdo con la invención.

Antecedentes de la invención

20 Actualmente hay en el mercado una serie de productos de recubrimiento por conversión de depósito de óxido de zirconio destinados a reemplazar los productos de fosfato de zinc en las líneas de ensamblaje automotriz. Estos productos conocidos se utilizan para recubrir superficies de metales ferrosos, así como superficies que contienen aluminio y zinc.

25 Un problema para los procesos actuales de recubrimiento por conversión con óxido de zirconio es que no proporcionan una protección contra la corrosión tan buena como los procesos convencionales con fosfato de zinc en algunas circunstancias y en algunos sustratos.

30 Un problema particular ha sido que los procesos actuales para el recubrimiento por conversión con óxido de zirconio de sustratos que contienen-zinc, en particular HDG y EG, no proporcionan artículos metálicos recubiertos que cumplan con ciertos requisitos en pruebas en automóviles. Los sustratos de acero Galvanizado en Caliente (HDG) y Electrolgalvanizado (EG) tratados con baños de pretratamiento de óxido de zirconio disponibles comercialmente mostraron un rendimiento más débil en dos pruebas de corrosión separadas, de la industria automotriz, en comparación con los tratamientos convencionales con fosfato de zinc Bonderite® utilizados actualmente en la industria automotriz. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso de recubrimiento de estos sustratos con un recubrimiento por conversión con óxido de zirconio que proporcione un desempeño mejorado frente a la corrosión de los recubrimientos de conversión con óxido de zirconio en sustratos HDG y EG.

40 La presente invención resuelve uno o más de los problemas anteriores en los procesos de recubrimiento de óxido con zirconio al incluir al menos una etapa de pretratamiento, donde las superficies que contienen zinc se ponen en contacto con una composición, por ejemplo un limpiador y/o un preenjuague, que contienen cobalto y/o hierro, en los procesos de recubrimiento por conversión con óxido de zirconio.

45 El documento EP 0 459 549 A1 describe una composición libre de fosfato alcalino que tiene un pH de al menos 11, y que comprende iones hierro (III), cobalto (II), una fuente de iones hidróxido y un agente complejante seleccionado de sales de ácido glucónico y ácido hexhidroxiheptanoico.

50 De manera similar, el documento US 6 346 295 B1 describe una composición libre de fosfato alcalino que tiene un pH en el intervalo de 10 a 13, y que comprende iones hierro (III), iones cobalto (II) o magnesio (II), una fuente de iones hidróxido y un agente complejante como el glucoheptanato de sodio.

55 Los documentos GB 1 042 108 A y GB 2 152 955 A describen una composición libre de fosfato alcalino que tiene un pH de al menos 10, y que comprende iones hierro (III), iones cobalto (II), una fuente de iones hidróxido y un complejo agente como el hexahidroxiheptoato de sodio.

Resumen de la invención

60 La invención proporciona un método para mejorar el desempeño frente a la corrosión de un sustrato metálico que comprende etapas de:

- 60 1.) proporcionar un sustrato metálico que comprende al menos una superficie de zinc o aleación de zinc;
- 2.) poner en contacto dicha superficie con una composición alcalina de preenjuague que comprende:
  - 65 a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;

b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l;

5 c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo funcional-COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;

d) 0.0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y

10 e) una fuente de silicato:

en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10;

3.) opcionalmente enjuagar dicha superficie;

15 4.) aplicar al sustrato metálico una composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio que comprende zirconio, formando así un recubrimiento de pretratamiento sobre el sustrato de metal; y

5.) opcionalmente aplicar una pintura al sustrato de metal recubierto con pretratamiento metálico.

20 En otro aspecto, la invención proporciona las composiciones alcalinas acuosas utilizadas en el método. Estas composiciones y métodos pueden proporcionar una composición alcalina acuosa que contiene iones cobalto (II) presentes en una cantidad de 1 ppm hasta el límite de solubilidad de los iones cobalto (II), y como se muestra en los Ejemplos, son libres de fosfato, con niveles bajos de silicatos.

25 En una realización del método, el tiempo de contacto de la etapa 2) es de 10 a 60 segundos y la composición alcalina de preenjuague tiene una temperatura de 29 a 52°C (85 a 125 grados F).

30 En otra realización, las composiciones y métodos pueden incluir una composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio que comprende además fluoruro y un agente quelante. En una realización, la composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio comprende 50 a 300 ppm de Zr disuelto, 0 a 50 ppm de Cu disuelto, 0 a 100 ppm de SiO<sub>2</sub>, 150 a 2000 ppm de fluoruro total, 10 a 100 ppm de fluoruro libre y opcionalmente un agente quelante.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una serie de gráficos de comparación en histograma del rendimiento en la prueba de corrosión cíclica GM9540P por cuatro sustratos diferentes tratados de acuerdo con tres procesos como se describe en el Ejemplo 1. La Figura 1A muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de acero galvanizado en caliente (HDG); La Figura 1B muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de acero electrogalvanizado (EG); La Figura 40 1C muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de aleación de aluminio (A16111); y la Figura 1D muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de los paneles de acero laminado en frío (CRS).

La Figura 2 muestra una serie de gráficos de comparación en histograma del rendimiento en el ensayo de corrosión cíclica APGE por cuatro sustratos diferentes tratados de acuerdo con tres procesos como se describe en el Ejemplo 2. La Figura 2A muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de acero galvanizado en caliente (HDG); La Figura 2B muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de acero electrogalvanizado (EG); La Figura 45 2C muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de aleación de aluminio (A16111); y la Figura 2D muestra el rendimiento de la prueba de corrosión de paneles de acero laminado en frío (CRS).

50 Descripción detallada de realizaciones preferidas

Al tratar de modificar las superficies HDG y EG, que son principalmente zinc, para mejorar el rendimiento frente a la corrosión, los solicitantes han desarrollado composiciones alcalinas que contienen cobalto y/o hierro, útiles como enjuagues y limpiadores, para el pretratamiento de sustratos HDG y EG antes de poner en contacto los sustratos con 55 baños de recubrimiento por conversión que generan óxido de zirconio, los cuales proporcionan una resistencia mejorada a la corrosión, al sustrato revestido con óxido de zirconio.

Un aspecto de la invención comprende una composición alcalina acuosa, que comprende, consiste esencialmente en o consiste en:

60 a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;

b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una 65 cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l;

## ES 2 764 414 T3

c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;

d) 0.0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y

e) una fuente de silicato:

en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10.

También se proporcionan procesos para recubrir un sustrato metálico que comprende al menos una superficie de zinc o aleación de zinc, mediante lo cual se mejora el desempeño frente a la corrosión del sustrato metálico que comprende los pasos de:

1.) proporcionar un sustrato metálico, por ejemplo un sustrato de acero, que comprende al menos una superficie de zinc o aleación de zinc;

2.) poner en contacto dicha superficie con una composición que comprende:

a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;

b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una cantidad de 0.5 g/la 4.0 g/l;

c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;

d) 0.0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y

e) una fuente de silicato:

en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10;

3.) opcionalmente enjuagar dicha superficie;

4.) aplicar al sustrato metálico una composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio que comprende 50 a 300 ppm de Zr disuelto, 0 a 50 ppm de Cu disuelto, 0 a 100 ppm de SiO<sub>2</sub>, 150 a 2000 ppm de fluoruro total, 10 a 100 ppm de fluoruro libre y opcionalmente un agente quelante, formando así un recubrimiento de pretratamiento sobre el sustrato metálico; y

5.) opcionalmente aplicar una pintura al sustrato de metal recubierto con pretratamiento metálico.

Sustratos de acero HDG y EG en contacto con composiciones que contienen cobalto y/o hierro, por ejemplo limpiadores alcalinos y/o preenjuagues, antes del recubrimiento con baño de pretratamiento de óxido de zirconio disponible en el mercado, mostraron un desempeño mejorado frente a la corrosión en las pruebas de corrosión cíclica.

Un proceso típico para producir un sustrato recubierto con óxido de zirconio acabado que tiene una superficie que contiene zinc incluirá los siguientes pasos en orden: aplicación de una solución limpiadora; enjuague con agua tibia; aplicación de un recubrimiento por conversión anticorrosión; enjuague con agua desionizada; secado del sustrato al aire comprimido; aplicación de una capa de pintura inicial por electrodeposición generalmente con coacción; aplicación de una capa de imprimación; aplicación de una capa de pintura de capa base; y finalmente la aplicación de una capa de pintura transparente. Se entiende que el término "pintura" significa cualquiera de estas capas y combinaciones de las mismas. En la presente invención, el proceso se cambia usando una solución limpiadora de acuerdo con la invención que comprende cobalto y/o hierro, agregando un paso de enjuague alcalino entre la limpieza y el recubrimiento por conversión anticorrosión, en donde el enjuague alcalino contiene cobalto y/o hierro o ambos. La inclusión de cobalto y/o hierro proporcionó cambios inesperados en el desempeño frente a la corrosión en la superficie de zinc recubierta con conversión con óxido de zirconio.

En general, las soluciones limpiadoras están compuestas de componentes para lograr un pH alcalino, que generalmente proporcionan altos niveles de silicato y/o fosfato, por ejemplo 2-20% en peso, y no tienen hierro o cobalto agregado activamente en el limpiador, a diferencia de los descritos como preferidos para la presente invención. En una realización, las composiciones limpiadoras de la invención pueden aplicarse pulverizando sobre el sustrato seguido de una inmersión en el baño limpiador con agitación. En otra realización, el sustrato puede sumergirse en la composición de la invención, retirarse y opcionalmente enjuagarse con agua destilada, antes del recubrimiento por conversión.

## ES 2 764 414 T3

En una realización, los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la modificación de una composición limpiadora alcalina mediante la adición de cobalto y/o hierro puede conducir a una mayor resistencia a la corrosión de las superficies que contienen zinc que posteriormente se recubren con un recubrimiento por conversión con óxido de zirconio, y se pintan según estándares de la industria.

- 5 Composiciones, por ejemplo los limpiadores acuosos y los preenjuagues, según la invención, comprenden:
- a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;
  - 10 b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l;
  - c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo
  - 15 funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;
  - d) 0.0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y
  - e) una fuente de silicato:
  - 20 en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10.

El componente a), iones hierro (III), generalmente está presente en una cantidad, en orden creciente de preferencia, de aproximadamente 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 100 ppm y a más en orden creciente de preferencia

25 alrededor de 400, 350, 300, 250, 200, 150 ppm. Fuentes adecuadas de iones hierro (III) son sales de hierro solubles en agua o solubles en álcali, tales como, a modo de ejemplo no limitativo, nitrato férrico, sulfato férrico, citrato de amonio férrico, citrato férrico, sulfato de amonio férrico y cloruro férrico. Se prefieren nitrato férrico y sulfato férrico.

Componente b), la fuente de ion hidróxido, está generalmente presente en una cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l o, en orden

30 creciente de preferencia, de aproximadamente 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 g/l y como máximo en orden de preferencia creciente sobre 3.5, 3.0, 2.75 g/l. Se pueden usar mayores cantidades de fuente de hidróxido seleccionada de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua, preferiblemente NaOH o KOH, siempre que la composición no cause un ataque indebido del sustrato.

Componente c), el uno o más agentes complejantes, está generalmente presentes en una cantidad, en orden creciente

35 de preferencia, de aproximadamente 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 100 ppm y como máximo en orden creciente de preferencia aproximadamente 500, 400, 350, 300, 250, 200, 150 ppm.

Las fuentes adecuadas de agentes complejantes son aquellas seleccionadas de compuestos orgánicos solubles en

40 agua que tienen al menos un grupo funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/ o alcalinotérreo. En una realización, los agentes complejantes se seleccionan de ácidos mono- y/o di-carboxílicos y sales de los mismos, que opcionalmente tienen una o más unidades estructurales hidróxido.

El componente opcional d), la concentración de iones cobalto (II), varía de 0,0 a aproximadamente 4 g/l de iones

45 cobalto (II). Si está presente, el cobalto es generalmente ventajoso en una cantidad, en orden creciente de preferencia, de aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 20, 25, 50 ppm y como máximo en orden creciente de preferencia de aproximadamente 200, 150, 100, 75, 60 ppm. Se pueden agregar mayores cantidades hasta el límite de solubilidad del cobalto. Las fuentes adecuadas de iones cobalto son aquellos compuestos de cobalto que son solubles en agua o álcali, por ejemplo nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, citrato cobaltoso, óxido de cobalto, cloruro

50 de cobalto. Se prefieren nitrato de cobalto y sulfato.

Componente e), la fuente de silicato, está presente preferiblemente en una cantidad suficiente para proporcionar

55 silicato en una cantidad, en orden creciente de preferencia, de aproximadamente 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, o 300 ppm y como máximo en orden creciente de preferencia alrededor de 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400 o 350 ppm. Las fuentes adecuadas de silicato incluyen silicatos solubles en agua, tales como silicatos de metales alcalinos. Se prefieren silicato de sodio y silicato de potasio.

Las composiciones de la invención son alcalinas y tienen un pH de al menos 10 o al menos, en orden creciente de

60 preferencia, 10.5, 11, 11.5, 12 y como máximo en orden creciente de preferencia 13.5, 13, 12.5. Generalmente, este pH se obtiene por presencia en el baño de aproximadamente 0.5 - 3 g/L de OH.

Las condiciones de uso para las composiciones según la invención son a temperaturas, en orden de preferencia

65 creciente, de aproximadamente 29, 32, 35, 38, 41, 43, 49°C (85, 90, 95, 100, 105, 110, 120°F) y, como máximo, en orden de preferencia creciente, aproximadamente 52, 54, 57, 60, 63, 66, 68, 71°C (125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160°F).

La superficie de zinc o aleación de zinc por recubrir con un recubrimiento de óxido con zirconio se limpia típicamente opcionalmente con un limpiador convencional y luego se pone en contacto con una composición de acuerdo con la invención durante un período de 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 segundos, seguido de enjuague. El proceso completo se puede ver en los ejemplos a continuación.

5 El recubrimiento de pretratamiento que contiene zirconio se puede aplicar mediante pulverización, baño de inmersión o ambos durante un período de tiempo que generalmente varía de 30 a 180 segundos. Típicamente, la exposición ocurre a temperatura ambiente, y puede ser a temperaturas de aproximadamente 10-50°C, generalmente 20-30°C o 25°C.

10 Las concentraciones indicadas anteriormente son las del baño de trabajo, excepto donde se indique lo contrario. Los concentrados para hacer el baño de trabajo pueden proporcionarse en concentraciones de 1x a 20x de las concentraciones dadas para el baño de trabajo, siempre que el aumento de la concentración no provoque precipitación o inestabilidad del concentrado. Es deseable que los concentrados sean estables si no precipitan o coagulan durante el almacenamiento a temperatura ambiente durante al menos 30, 45, 60, 90, 120 días.

15 A menos que se indique lo contrario, todas las relaciones y porcentajes son porcentajes en peso.

### 20 Ejemplos

Los resultados de las pruebas de laboratorio mostraron que un preenjuague alcalino según la invención mejoró el desempeño frente a la corrosión cíclica de EG y HDG recubiertos con un recubrimiento por conversión con óxido de zirconio.

25 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Los procesos probados incluyeron:

- Proceso 1 Bonderite 958 (fosfato de zinc disponible comercialmente: control)
- Proceso 2 Proceso estándar TD-1323-HB/HC (control)
- Proceso 3 Preenjuague alcalino Co/Fe + TD-1323-HB/HC
- Proceso 4 Limpiador que contiene Fe + TD-1323-HB/HC
- Proceso 5 Limpiador que contiene Co/Fe + TD-1323-HB/HC

---

\* TD-1323-HB/HC es un baño de pretratamiento de óxido de zirconio disponible en el mercado.

30 Se obtuvieron paneles de prueba estándar (30x10cm [12 "x4"]) de ACT Laboratories, Hillsdale, Michigan USA; Acero Laminado en Frío (ALF), Acero Electro-Galvanizado (EG), Aluminio 6111 (AL6111), Acero Galvanizado por Inmersión en Caliente (GIC). Los paneles de cada uno de los cuatro sustratos se trataron de acuerdo con uno de los siguientes procesos. Los pasos del proceso para probar el preenjuague fueron los siguientes:

35 Proceso 1 (Control) Bonderite 958

1. Limpiador Parco 1533 - 120 segundos (Asperjar)
2. Enjuague con Agua Tibia - 30 segundos (Asperjar)
- 40 3. Fixodine Z8 - 30 segundos (Asperjar)
4. Bonderite 958 (fosfatación de zinc) - 120 segundos (Inmersión)

45 5. Enjuague con Agua Fría - 30 segundos (Asperjar)

6. Parcolene 91 - 60 segundos (Asperjar)

7. Enjuague DIW - 30 segundos (Asperjar)

50 Proceso 2 (Control) TD-1323-HB

1. Limpiador Parco 1533 - 120 segundos (Asperjar)

55 2. Enjuague con Agua Tibia - 30 segundos (Asperjar)

# ES 2 764 414 T3

- 3. Enjuague DIW - 30 segundos (Asperjar)
- 4. TD-1323-HB - 90 segundos (Inmersión)
- 5 5. Enjuague con Agua Fría - 30 segundos (Asperjar)
- 6. Enjuague DIW - 30 segundos (Asperjar)
- Proceso 3 TD-1323-HB + Preenjuague con Co/Fe alcalino
- 10 1. Limpiador Parco 1533 - 120 segundos (Asperjar)
- 2. Enjuague con Agua Tibia - 30 segundos (Asperjar)
- 15 3. Preenjuague con Co/Fe alcalino 9% v/v de concentrado - 15 segundos (Asperjar)
- 4. Enjuague con Agua Tibia - 30 segundos (Asperjar)
- 5. Enjuague DIW - 30 segundos (Asperjar)
- 20 6. TD-1323-HB - 90 segundos (Inmersión)
- 7. Enjuague con Agua Fría - 30 segundos (Asperjar)
- 25 8. Enjuague DIW - 30 segundos (Asperjar)

Tabla 1

Preenjuague con Co/Fe alcalino concentrado	
Grifo de agua	50.921
Quelante (agente complejante) Sal de sodio de ácido carboxílico	1.979
Solución de nitrato de cobalto (II) (13% en peso de Co)	1.900
Nitrato de hierro (III) 9H <sub>2</sub> O (14% en peso de Fe)	1.300
Solución de hidróxido de sodio al 50%	43.900
<b>Total</b>	<b>100.000</b>

30 Los paneles de prueba se pintaron, la pintura se dejó curar y los paneles se sometieron a 40 ciclos de prueba de corrosión GM9540P o 50 ciclos de prueba APGE. Ambas pruebas de corrosión cíclica son pruebas estándar de corrosión cíclica de la industria automotriz conocidas por los expertos en la materia.

Tabla 2

	Resultados APGE				Resultados GM9540P	
	Proceso 1 (Control) Bonderite 958				Proceso 1 (Control) Bonderite 958	
	Corrosión (mm)				Corrosión (mm)	
	Promedio	Máximo		Promedio	Máximo	
HDG	5.4	2.8	HDG	1.4	1.8	
EG	9.5	3.8	EG	1.7	1.8	
CRS	0.6	0.7	CRS	2.6	2.8	
AL6111	0.8	5.7	AL6111	0.5	0.6	

# ES 2 764 414 T3

(continuación)

Resultados APGE			Resultados GM9540P		
Proceso 2 (Control) TD-1323-HB			Proceso 2 (Control) TD-1323-HB		
Corrosión (mm)			Corrosión (mm)		
	Promedio	Máximo		Promedio	Máximo
HDG	6.1	11.0	HDG	2.3	3.0
EG	4.7	7.2	EG	2.6	3.1
CRS	9.2	12.3	CRS	6.0	6.6
AL6111	0.6	4.3	AL6111	0.6	0.9
Proceso 3 TD-1323-HB + Preenjuague Alcalino			Proceso 3 TD-1323-HB + Preenjuague Alcalino		
Corrosión (mm)			Corrosión (mm)		
	Promedio	Máximo		Promedio	Máximo
HDG	2.7	3.6	HDG	1.2	1.5
EG	1.7	2.7	EG	2.5	2.9
CRS	6.8	9.8	CRS	5.0	5.2
AL6111	2.0	9.1	AL6111	0.3	0.5

5 Los resultados de corrosión anteriores mostraron una mejor resistencia a la corrosión para HDG y EG, como se muestra por menos deslizamiento del rayador, en comparación con el control de óxido de zirconio, y en varias pruebas lo hicieron tan bien o mejor que el fosfato de zinc (Bonderite 958), que es un recubrimiento por conversión comúnmente utilizado en automoción. Las Figuras 1 y 2 proporcionan una representación gráfica de los resultados mejorados del Proceso 3, en comparación con el Proceso 2, donde el artículo de metal comparativo fue recubierto con zinc, la composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio que comprende Zr disuelto (TD-1323-HB) y pintura en ausencia del preenjuague alcalino. Las pruebas también mostraron que el enjuague previo no afectó negativamente la resistencia a la corrosión de los paneles CRS, lo cual es importante para la utilidad en el uso del mismo proceso para superficies CRS y zinc y para artículos metálicos hechos de superficies CRS y zinc.

15 Ejemplo 2 (Solo las formulaciones de preenjuague que contienen 1% de las fórmulas concentradas 4A, 5A y 6A de acuerdo con la invención)

Se probaron varias formulaciones alcalinas de preenjuague propuestas. Las fórmulas concentradas se muestran en la Tabla 3 a continuación.

20

Tabla 3

Agente químico	1A	2A	3A	4A	5A	6A
Agua DI	50.9	48.9	52.8	25.8	23.8	27.7
Gluconato de sodio	2.0	4.0	2.0	2.0	4.0	2.0
Solución de nitrato de cobalto (13% de Co)	1.9	1.9	0.0	1.9	1.9	0
Nitrato Férrico (14% Fe)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Solución de hidróxido de sodio al 50%	43.9	43.9	43.9			
Solución de hidróxido de potasio al 45%				68.6	68.6	68.6
Silicato de Sodio				0.4	0.4	0.4
% Peso Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Las fórmulas 1A, 2A, 4A y 5A utilizaron Co y Fe, las fórmulas 3A y 6A usaron solo Fe. Las Fórmulas 4A-6A usaron silicato agregado, las Fórmulas 1A-6A estaban libres de fosfato. Las fórmulas 1A y 2A fueron comparables al igual que las fórmulas 4A y 5A, pero para diferentes niveles de agente complejante.

25



Se obtuvieron paneles de prueba estándar (30x10cm [12 "x4"]) de ACT Laboratories, Hillsdale, Michigan USA; Acero laminado en frío (ALF), Acero Electro-Galvanizado (EG), Aluminio 6111 (AL6111), Acero Galvanizado por Inmersión en Caliente (GIC). Los pasos del proceso se resumen en la Tabla 5, a continuación. Para cada concentración y tiempo en la Tabla 4, a continuación, se trataron tres paneles de cada uno de los cuatro sustratos.

5

Tabla 4

Fórmula	Baño de preenjuague%	Tiempo 1 (en preenjuague)	Tiempo 2 (en preenjuague)
1-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-
2-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-
3-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-
4-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-
5-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-
6-A	1	15 segundos	30 segundos
	4	15 segundos	30 segundos
	7	15 segundos	30 segundos
	10	15 segundos	-

Tabla 5: Pasos del proceso:

Paso de Proceso	Proceso de pretratamiento		
	Bonderita 958 Fosfato de Zinc (Control)	Proceso de recubrimiento de óxido de Zr estándar (Control)	Proceso de Recubrimiento previo al enjuague Alcalino +óxido de Zr Estándar
Limpieza (PCL 1533) - Asperjar	120 segundos	120 segundos	120 segundos
Enjuague con Agua Tibia del Grifo - Asperjar	30 segundos	30 segundos	15 segundos
Acondicionamiento (Fix - Z8) - Asperjar	30 segundos	-	-

(continuación)

Paso de Proceso	Proceso de pretratamiento		
	Bonderite 958 Fosfato de Zinc (Control)	Proceso de recubrimiento de óxido de Zr estándar (Control)	Proceso de Recubrimiento previo al enjuague Alcalino +óxido de Zr Estándar
Preenjuague alcalino - Inmersión	-	-	15 o 30 segundos
Enjuague con agua tibia del grifo - Asperjar	-	-	30 segundos
DI enjuague con agua - Asperjar	-	30 segundos	30 segundos
Pretratamiento - Inmersión	120 segundos	90 segundos	60 segundos
DI enjuague con agua - Asperjar	30 segundos	30 segundos	30 segundos

Los paneles de prueba se revistieron en húmedo-sobre-húmedo con el recubrimiento eCormax®VI de DuPont.

5 Condiciones de Baños de Proceso

Limpieza (todos los procesos):

10 El baño Limpiador Parco 1533 se construyó de acuerdo con las instrucciones del fabricante, en un tanque de pulverización de 20 L. Alcalinidad libre = 5.5 ~ 6.6, Alcalinidad Total = 5.8 ~ 7.5, pH = 11.2 ~ 12.3, Temperatura = 120°F (49°C).

Acondicionamiento (para el proceso Bonderite®958):

15 El baño Fixodine Z8 se construyó a 1.2 g/L en un tanque de pulverización de 20 L. Ti filtrable = 6 ppm, Ti total = 9 ppm, pH ≈ 9.

Baño Bonderite®958:

20 Ácido libre = 0.8, Ácido Total = 23.4, Acelerador = 3.5, F libre = 178 ppm, Zn = 1000 ppm, Ni = 900 ppm, Mn = 570 ppm, Temperatura = 120°F (49°C).

Baño de recubrimiento de óxido con zirconio:

25 Misma formulación utilizada para procesar paneles de control y paneles alcalinos previamente enjuagados: Inicial: Zr = 159 ppm, Cu = 24 ppm, pH = 3.8 ~ 3.9, Libre F- = -95 ~ -100 RmV. Los parámetros del baño de recubrimiento de óxido con zirconio utilizados para el recubrimiento por conversión fueron Zr 135-166 ppm, Cu 15 a 26 ppm, el fluoruro libre en el baño se mantuvo entre -97 y -110 RmV durante todo el estudio, y el pH fue de 3.75-4.25.

30 Las condiciones del baño de preenjuague alcalino con cada una de las variaciones de preenjuague alcalino se dan en la Tabla 6.

Tabla 6: Condiciones de baño de preenjuague alcalino para cada variación del proceso.

Baño de preenjuague alcalino					
Variación	Concentración	Alcalinidad Libre	Alcalinidad total	pH	Temperatura
1A (15 segundos)	1%	1.0	1.2	12.40	49 [120]
	4%	4.3	4.6	12.88	49 [120]
	7%	7.5	7.9	13.00	49 [120]
	10%	10.8	13.0	13.30	49 [120]

ES 2 764 414 T3

(continuación)

Baño de preenjuague alcalino					
Variación	Concentración	Alcalinidad Libre	Alcalinidad total	pH	Temperatura
1A (30 segundos)	1%	1.0	1.3	12.20	49 [120]
	4%	4.2	4.6	12.70	49 [120]
	7%	7.4	7.9	12.89	49 [120]
2A (15 segundos)	1%	1.0	1.2	12.22	49 [120]
	4%	4.1	4.4	12.77	49 [120]
	7%	7.2	7.6	12.97	49 [120]
	10%	10.1	10.6	13.07	49 [120]
2A (30 segundos)	1%	1.1	1.3	12.33	49 [120]
	4%	4.5	4.9	12.98	49 [120]
	7%	7.8	8.2	13.22	49 [120]
3A (15 segundos)	1%	0.9	1	12.24	49 [120]
	4%	3.4	3.5	12.78	49 [120]
	7%	6	6.3	12.97	49 [120]
	10%	8.3	8.6	13.07	49 [120]
3A (30 segundos)	1%	1	1.3	12.35	49 [120]
	4%	3.7	4	12.95	49 [120]
	7%	6.5	6.8	13.14	49 [120]
4A (15 segundos)	1%	0.9	1.1	12.25	49 [120]
	4%	3.6	4.0	12.83	49 [120]
	7%	6.4	6.9	13.07	49 [120]
	10%	9.1	9.8	13.23	49 [120]
4A (30 segundos)	1%	1.1	1.2	12.22	49 [120]
	4%	3.8	4.1	12.87	49 [120]
	7%	6.6	7	13.17	49 [120]
5A (15 segundos)	1%	1.3	1.4	12.38	49 [120]
	4%	4.6	4.9	13.06	49 [120]
	7%	8.0	8.9	13.29	49 [120]
	10%	11.3	12.4	13.50	49 [120]
5A (30 segundos)	1%	1.2	1.4	12.58	49 [120]
	4%	4.5	4.8	13.23	49 [120]
	7%	7.8	8.3	13.47	49 [120]
6A (15 segundos)	1%	1.3	1.4	12.43	49 [120]
	4%	4.6	4.8	13.05	49 [120]
	7%	8.3	8.6	13.40	49 [120]
	10%	11.6	12.1	13.58	49 [120]

(continuación)

Baño de preenjuague alcalino					
Variación	Concentración	Alcalinidad Libre	Alcalinidad total	pH	Temperatura
6A (30 segundos)	1%	1.1	1.3	12.16	49 [120]
	4%	4.5	4.7	12.86	49 [120]
	7%	7.8	8.1	13.26	49 [120]

Procedimientos de prueba de corrosión

- 5 Prueba de corrosión cíclica Ford APGE (FLTM BI 123-01): 15 Ciclos en CRS y 50 Ciclos en EG, HDG y AL6111.

Pruebas de corrosión cíclica de General Motors (GM9540P): 40 Ciclos en todos los sustratos.

Desempeño frente a la corrosión en EG:

- 10 Para la prueba APGE; En la mayoría de las variaciones, EG experimentó una corrosión máxima de aproximadamente 4-7 mm. Hubo algunos casos en los que la corrosión máxima superó los 7 mm: Fórmula 1A a los 30 segundos y concentración del 4% = 15.49 mm, Fórmula 2A a los 30 segundos y concentración del 4% = 12.00 mm, Fórmula 3A a los 30 segundos y concentración del 7% = 8.70 mm. Los valores promedio de corrosión para estas tres variaciones fueron comparables a otras variaciones; todas las variaciones oscilan entre 4.62 mm al 1% y 15 segundos a 1.70 al 7% durante 30 segundos. La fórmula 2A a 15 segundos y una concentración del 10%, y a 30 segundos y una concentración del 7% mostraron los mejores resultados con una corrosión máxima de aproximadamente 3 mm.

- 20 En la prueba GM9540P, la corrosión máxima fue mayormente entre aproximadamente 3.5 - 5 mm. La corrosión promedio varió entre 3.69 y 1.88 mm. La fórmula 5A a los 15 segundos tenía  $\leq 3$  mm de corrosión máxima en todas las concentraciones probadas.

Desempeño frente a la corrosión en HDG:

- 25 En las pruebas APGE, en la mayoría de las variaciones, la corrosión máxima promedio es de aproximadamente 4 a 7 mm. En la mayoría de los casos, la deslaminación de la pintura se redujo o eliminó drásticamente. En GM9540P, la corrosión máxima fue principalmente de alrededor de 4 mm.

- 30 Los resultados de las pruebas anteriores mostraron que los preenjuagues alcalinos mejoraron el desempeño frente a la corrosión de EG y HDG recubiertos con un pretratamiento a base de zirconio y pintados en comparación con los mismos sustratos recubiertos y pintados sin el paso de enjuague previo. En algunos casos, el rendimiento frente a la corrosión de los sustratos previamente enjuagados fue comparable al pretratamiento con fosfato de zinc y, en promedio, los sustratos previamente enjuagados parecen cumplir con las especificaciones de prueba del fabricante automotriz para la resistencia a la corrosión. El preenjuague alcalino no tuvo un impacto negativo en el desempeño frente a la corrosión para CRS. La fórmula 1A mostró una mejora significativa en el tiempo de tratamiento de 30 segundos para el SRC. Durante el procesamiento se descubrió que el preenjuague alcalino usado causa un mayor ataque metálico en sustratos de aluminio y, por lo tanto, sería adecuado para artículos y sustratos que no sean de aluminio.

- 40 al tiempo de tratamiento de 30 segundos para CRS. Durante el procesamiento se descubrió que el preenjuague alcalino usado causa un mayor ataque metálico en sustratos de aluminio y, por lo tanto, sería adecuado para artículos y sustratos que no sean de aluminio.

- 45 La invención se ha descrito de acuerdo con los estándares legales relevantes, por lo tanto, la descripción es de ejemplo más que limitativa. Pueden resultar variaciones y modificaciones a la realización descrita evidentes para los expertos en la materia y entran dentro del alcance de la invención. Por consiguiente, el alcance de la protección legal que ofrece esta invención solo puede determinarse estudiando las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para mejorar el rendimiento frente a la corrosión de un sustrato metálico que comprende etapas de:
- 5 1.) proporcionar un sustrato metálico que comprende al menos una superficie de zinc o aleación de zinc;
- 2.) poner en contacto dicha superficie con una composición alcalina de preenjuague que comprende:
- 10 a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;
- b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l;
- 15 c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;
- d) 0,0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y
- 20 e) una fuente de silicato:
- en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10;
- 3.) opcionalmente enjuagar dicha superficie;
- 25 4.) aplicar al sustrato metálico una composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio que comprende zirconio, formando así un recubrimiento de pretratamiento sobre el sustrato de metal; y
- 5.) opcionalmente aplicar una pintura al sustrato de metal recubierto con pretratamiento metálico.
- 30 2. El método de la reivindicación 1, en donde el tiempo de contacto de la etapa 2) es de 10 a 60 segundos y la composición de preenjuague alcalino tiene una temperatura de 29 a 52°C [85 a 125 grados F].
3. El método de la reivindicación 1, en donde los iones cobalto (II) están presentes en una cantidad de 1 ppm hasta el límite de solubilidad de los iones cobalto (II).
- 35 4. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio comprende además fluoruro y un agente quelante.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento de pretratamiento metálico a base de zirconio comprende 50 a 300 ppm de Zr disuelto, 0 a 50 ppm de Cu disuelto, 0 a 100 ppm de SiO<sub>2</sub>, 150 a 2000 ppm de fluoruro total y 10 a 100 ppm de fluoruro libre.
- 40 6. Una composición alcalina acuosa que comprende:
- 45 a) iones hierro (III) en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm;
- b) una fuente de ion hidróxido seleccionado de sales de hidróxido de amonio o metal alcalino solubles en agua en una cantidad de 0.5 g/l a 4.0 g/l;
- 50 c) al menos un agente complejante seleccionado de compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo funcional -COOX, en donde X representa un H o un metal alcalino y/o alcalinotérreo;
- d) 0.0 a aproximadamente 4 g/l de iones cobalto (II); y
- 55 e) una fuente de silicato:
- en donde la composición está libre de fosfato y tiene un pH de al menos 10.
- 60 7. La composición de la reivindicación 6, en la que los iones cobalto (II) están presentes en una cantidad de 1 ppm hasta el límite de solubilidad de los iones cobalto (II).

FIG 1A

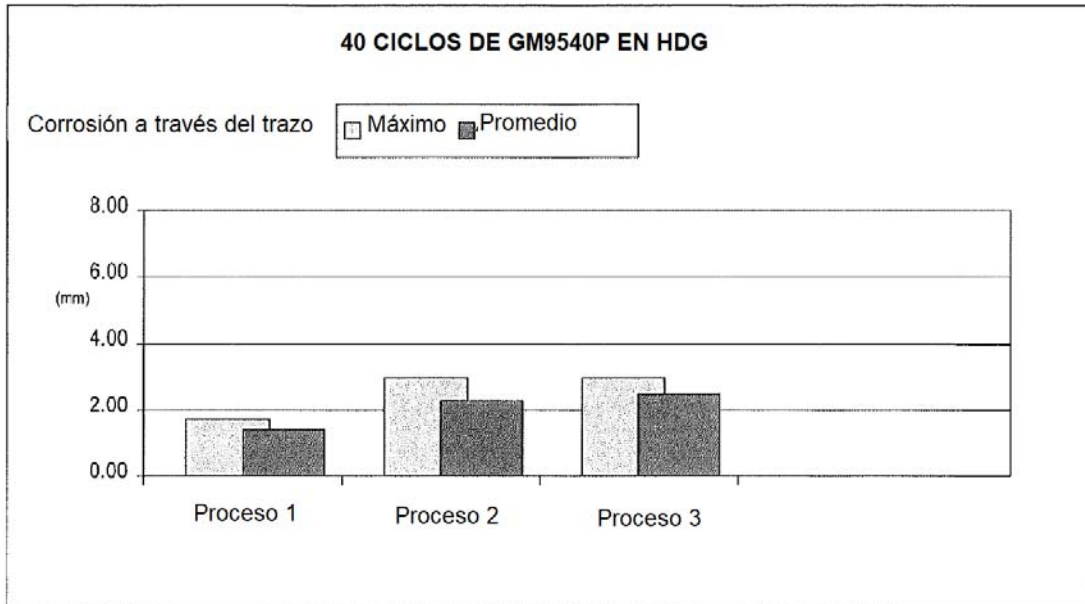


FIG 1B

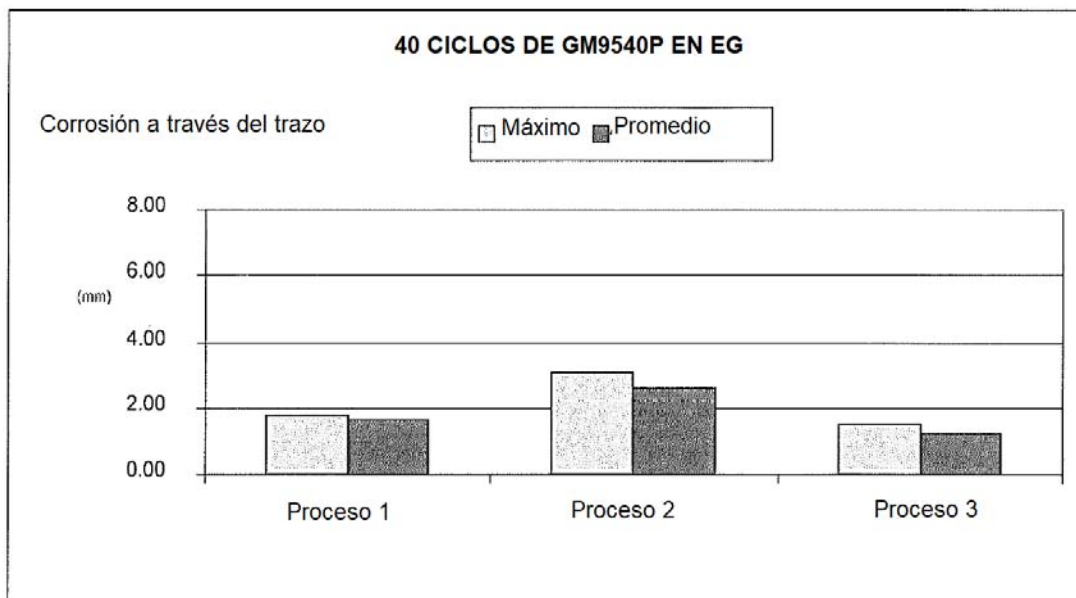


FIG 1C

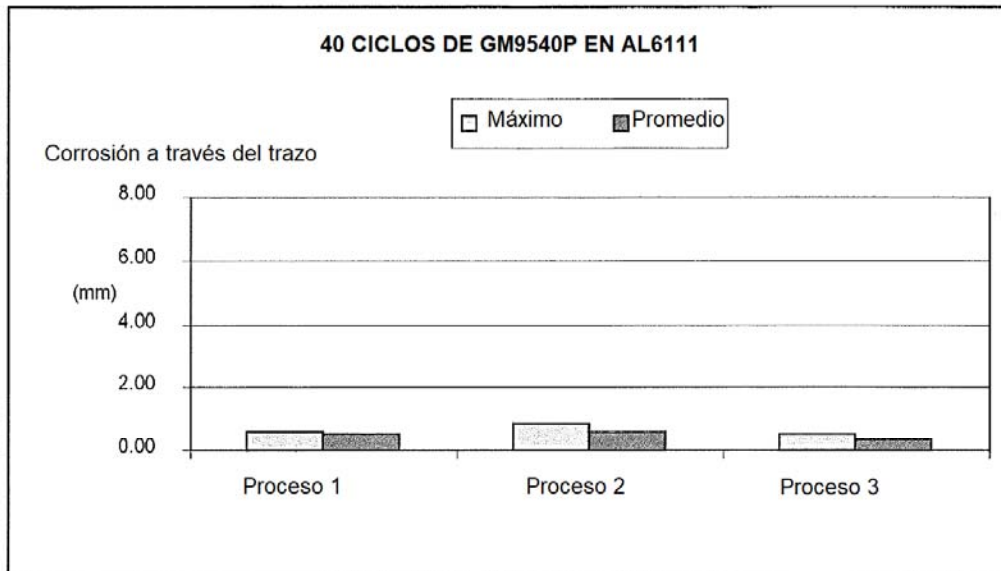


FIG 1D

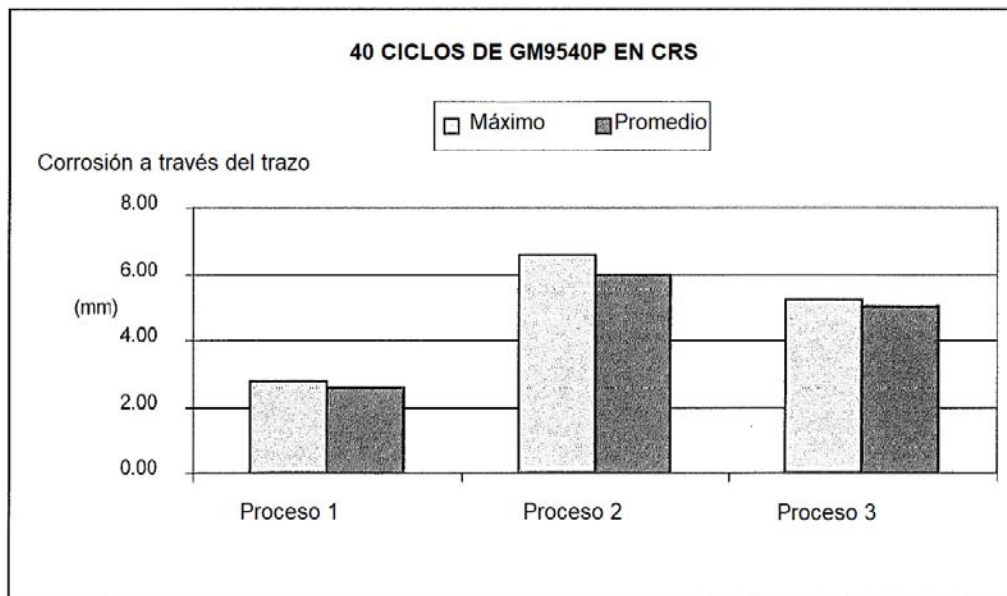


FIG 2A

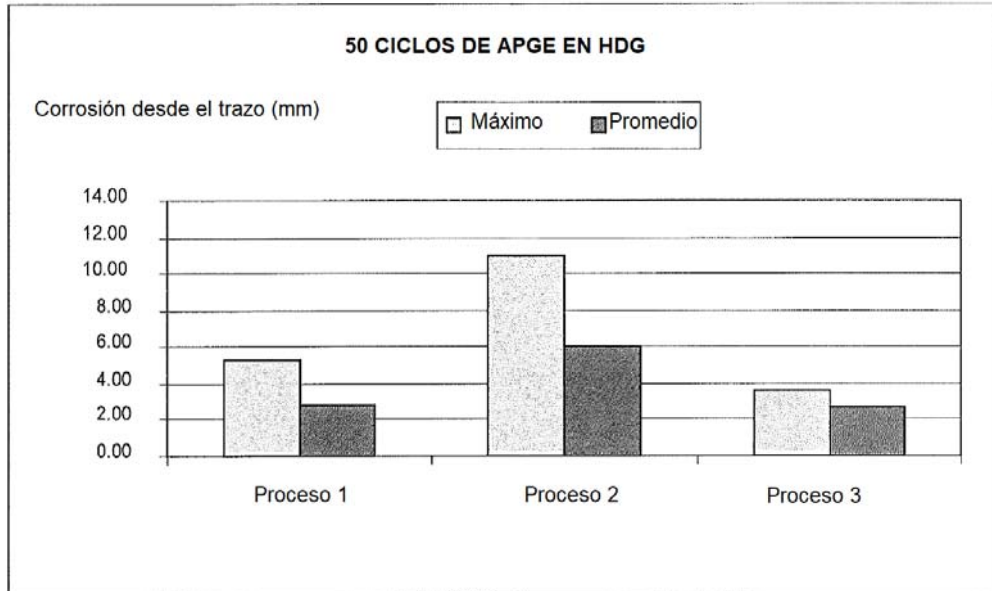


FIG 2B

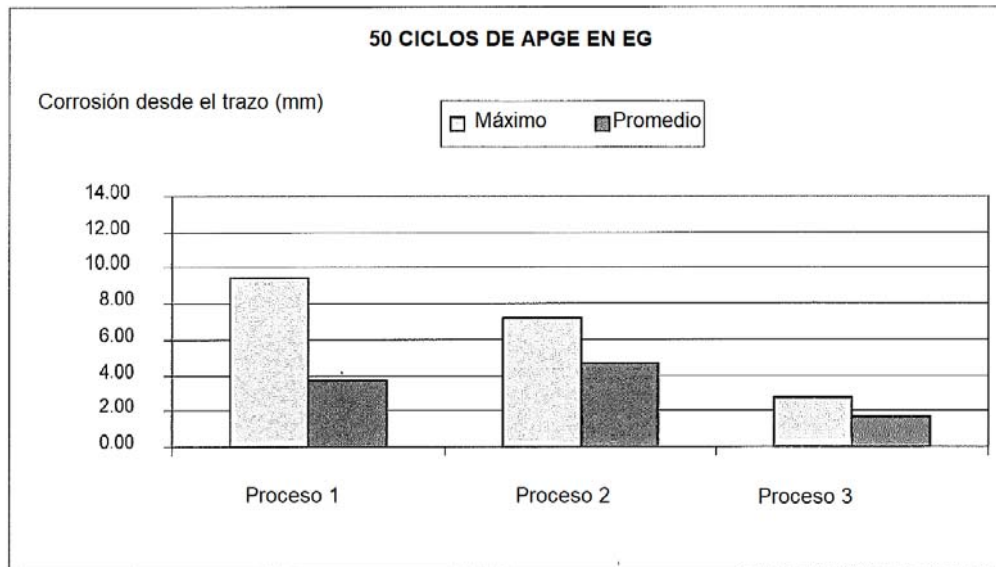




FIG 2C

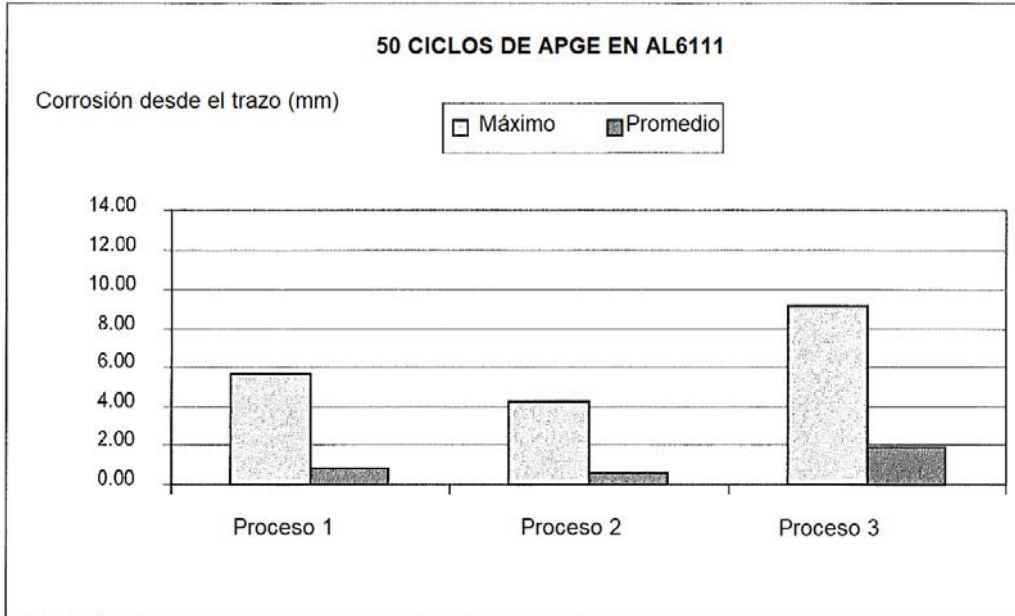


FIG 2D

