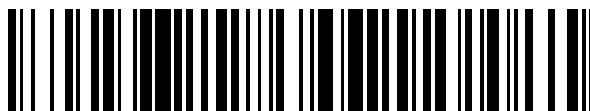


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 816**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/10** (2006.01)  
**C23C 22/22** (2006.01)  
**C23C 22/23** (2006.01)  
**C23C 22/08** (2006.01)  
**C23C 22/42** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C23C 22/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2017 E 17181407 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3428314**

54 Título: **Composición y procedimiento para pasivar componentes cincados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BATTAGLIA, CAROLINA;  
SMOLL, HANNA;  
ROTH, MARCEL;  
WARK, REINER y  
KLÜPPEL, INGO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 765 816 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

Composición y procedimiento para pasivar componentes cincados

La presente invención se refiere al campo técnico de la pasivación de superficies metálicas, en particular de superficies cincadas.

5 En particular, la presente invención se refiere a una composición para pasivar superficies cincadas o dotadas de revestimientos que contienen cinc.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para pasivar, en particular con pasivación negra, sustratos cincados.

10 Los fenómenos de corrosión en metales se observan en todos los campos de la técnica, y tienen gran importancia puesto que la durabilidad o vida útil de máquinas, vehículos, instalaciones industriales o incluso edificios a menudo depende de manera decisiva de las propiedades frente a la corrosión que posean los metales utilizados. La corrosión lleva a que se deban sustituir o reparar las piezas metálicas, lo que va asociado con un gasto de tiempo, material y costes. Según la norma DIN EN ISO 8044, corrosión es la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno, que conduce a una alteración de las propiedades del metal y que puede llevar a mermas significativas de las funciones del metal, del entorno o del sistema técnico del que forman parte. La corrosión de los metales consiste por regla general en procesos electroquímicos, en concreto la oxidación de metales por oxígeno, eventualmente en presencia de solución acuosa de electrólito.

20 Dado que los procesos de corrosión determinan a menudo la durabilidad o la vida útil de metales o componentes metálicos, es necesario reducir la susceptibilidad a la corrosión y la velocidad de corrosión de metales. Para proteger de la corrosión a metales se utilizan, por un lado, sistemas pasivos –por ejemplo revestimientos, tales como lacas protectoras– que deben proteger al metal de influencias del entorno y, con ello, de la corrosión. Por otro lado, también se utilizan sistemas activos, en los cuales el metal a proteger se protege aprovechando procesos electroquímicos. El metal a proteger actúa en este caso como cátodo, con lo que se dificulta en gran medida la oxidación del metal, o bien rápidamente se reducen de nuevo a metal elemental, por reducción, los iones metálicos formados.

Esta denominada protección anticorrosiva catódica se puede lograr, por un lado, mediante la aplicación de una tensión externa, pero también es posible poner al metal a proteger en contacto eléctrico con un metal menos noble, es decir, un metal con potencial electroquímico estándar más bajo. El metal menos noble representa el ánodo frente al metal más noble y se oxida, constituyendo lo que se denomina ánodo de sacrificio, mientras que el metal más noble representa el cátodo, donde se produce reducción.

30 Una forma especial de protección anticorrosiva catódica consiste en revestir con un metal menos noble componentes a proteger. Tiene particular importancia a este respecto el cincado, que se utiliza en particular para proteger componentes de acero o chapas de acero.

35 En el cincado se reviste con cinc elemental habitualmente acero, en particular chapa de acero, por inmersión en baños de cinc fundido en el marco del denominado cincado en caliente, con lo que se obtienen chapas de acero cincadas en caliente, también denominadas HDGS (del inglés "Hot Dip Galvanized Steel"). El cincado en caliente es particularmente adecuado para cincar chapas de acero o artículos sueltos, pero se obtienen espesores de capa bastante altos, de hasta 200 micras, de forma que para piezas de trabajo muy ricas en detalles y con partes finas el procedimiento resulta solo parcialmente adecuado.

40 Otra posibilidad de cincado consiste en el uso de revestimientos de escamas de cinc, las denominadas imprimaciones de escamas de cinc, en los que se dispersan en una matriz de agente aglutinante partículas de cinc en forma de laminillas. Gracias a la matriz de agente aglutinante, el cinc de las partículas de cinc está significativamente mejor protegido frente a la corrosión, si se compara con revestimientos de cinc elemental o aleaciones de cinc, de forma que los componentes revestidos con revestimientos de escamas de cinc presentan a menudo una vida útil significativamente mayor, comparados con otros sistemas de protección anticorrosiva catódica. Sin embargo, debido a los costos notablemente más altos, los revestimientos con escamas de cinc a menudo se utilizan solamente para piezas pequeñas o componentes especiales para los que se han establecido requisitos particulares. En particular, debido a los menores espesores de capa, la alta resistencia mecánica y la pequeña tolerancia, los procesos con escamas de cinc se utilizan a menudo como protección anticorrosiva para elementos de conexión o roscas.

45 Además del cincado en caliente, otro método para cincar artículos sueltos, con gran superficie, lo constituye el cincado galvánico o cincado electrolítico, en el cual se revisten con una capa de cinc chapas de acero o componentes de acero por aplicación de una tensión externa en un baño de electrólito que contiene iones de cinc. Con ello se pueden obtener, en comparación con el cincado en caliente, capas significativamente más uniformes y más delgadas.

55 En particular, el cincado en caliente y el cincado galvánico representan actualmente los métodos habituales

- para mejorar la protección anticorrosiva de chapas de acero o artículos de gran consumo. Sin embargo, el cincado con cinc elemental o aleaciones de cinc, tal como se realiza en el marco del cincado en caliente o el cincado galvánico, presenta el inconveniente de que el cinc o las aleaciones de cinc se corroen rápidamente en condiciones oxidantes, con lo cual por un lado se deteriora la apariencia visual de los revestimientos a causa de la formación de óxido de cinc, la denominada herrumbre blanca, y por otro lado se reduce significativamente la durabilidad de la capa de protección anticorrosiva catódica, por ejemplo, en condiciones meteorológicas adversas, tal como el ambiente marino. Además, debido a la formación de óxido de cinc se ve perjudicada la adherencia de otros revestimientos decorativos o funcionales que se apliquen sobre la capa de cinc.
- 5
- 10 Para incrementar la resistencia a la corrosión de componentes revestidos con cinc metálico o con aleaciones de cinc, generalmente se somete a los componentes cincados a un tratamiento de conversión o de pasivación, con lo que, gracias a la formación de una capa de conversión o de pasivación, se reduce significativamente la susceptibilidad a la oxidación y, por lo tanto, la corrosión del cinc elemental o de la aleación de cinc.
- 15 La operación de cromado, en la cual se sumergen los componentes cincados en una solución ácida de compuestos que contienen cromo(VI), se ha revelado como una opción particularmente eficaz para mejorar la protección anticorrosiva de componentes cincados. Con ella se deposita una capa de cromato sobre la superficie de cinc, que pasiva la superficie y reduce significativamente la susceptibilidad del cinc a la corrosión. Debido a los efectos nocivos para la salud de los compuestos de cromo(VI), en la actualidad los cromados se llevan a cabo preferiblemente solo con compuestos de cromo(III), lo que, sin embargo, no conduce por lo general a resultados comparables, sino que resulta necesario un revestimiento adicional de la capa de conversión con, por ejemplo, polímeros orgánicos, para retardar en grado suficiente, o suprimir, la formación de herrumbre blanca.
- 20
- 25 Aparte de esto, también son habituales tratamientos de conversión con ácido fosfórico, lo que se conoce como fosfatado. Aunque la resistencia a la corrosión del revestimiento metálico, en particular el revestimiento de cinc, no mejora con el fosfatado en la misma medida que en el caso del cromado, la capa de fosfato resultante constituye una buena capa promotora de adhesión para revestimientos posteriores.
- Mientras que los componentes cincados en caliente a menudo no se revisten posteriormente, en el caso de chapas o componentes que han sido cincados galvánicamente se les proporciona generalmente un revestimiento posterior. Debido a que la capa de cinc es generalmente más delgada y más uniforme en comparación con el cincado en caliente, los componentes cincados galvánicamente también permiten la aplicación de barnizados por electroinmersión.
- 30
- A menudo, el revestimiento aplicado sobre la capa galvánica de cinc es coloreado u oscuro, en particular negro. Esto es especialmente cierto cuando no se desea ópticamente una capa de cinc con brillo metálico. En la industria automotriz en particular, especialmente en el caso de componentes para el interior de automóviles, generalmente se utilizan componentes o piezas de trabajo con revestimiento de color negro. Sin embargo, a menudo los componentes con revestimiento de color oscuro y cincados se dañan fácilmente durante la instalación, de lo que resultan pequeños desconchones del revestimiento externo, en particular de la capa de barniz. Esto lleva a que se haga visible nuevamente la capa de cinc con brillo metálico, lo que rompe la apariencia visual uniforme de los componentes y no se desea. Los componentes con pequeños defectos de barniz no son defectuosos en el sentido técnico, sino que son completamente funcionales, pero las imperfecciones en la apariencia visual a menudo no son aceptadas por el cliente, especialmente en automóviles de muy alta gama. La sustitución de componentes con puntos en los que el barniz está ligeramente dañado origina una pérdida significativa de tiempo y va ligada a costes superiores.
- 35
- 40
- 45 Por esta razón también se han desarrollado, en especial para revestimientos de cinc, en particular revestimientos galvánicos de cinc, pasivaciones de color oscuro, denominadas pasivaciones negras, en las que no se notan pequeños defectos de un revestimiento posterior.
- Así, el documento DE 10 2010 001 686 A1 describe una composición alcalina acuosa para la pasivación alcalina de componentes metálicos que al menos parcialmente presentan superficies de cinc o de aleaciones de cinc, que contiene iones de hierro(III), iones fosfato y uno o varios formadores de complejos, en donde se ajusta una alcalinidad libre en el intervalo de uno a seis puntos y el valor de pH es al menos 11.
- 50
- Además, el documento EP 2 341 164 se refiere a un procedimiento sin cromo para tratar una superficie, que puede tratar una superficie de un elemento metálico que tiene una superficie de cinc o de una aleación de cinc, de manera que ofrece un buen poder de ennegrecimiento y de inhibición de la herrumbre, y una solución acuosa para un revestimiento químico de conversión que puede utilizarse en el marco del método de tratamiento. La solución acuosa no contiene cromo trivalente ni hexavalente, y por litro de composición contiene de 5 a 20 g de iones fosfato, de 0,1 a 3 g de iones de hierro divalente, de 1 a 3 g de iones nitrato y de 1 a 10 g de iones de manganeso divalente. La solución acuosa tiene un valor de pH de 1 a 3. Se forma un revestimiento negro de  $Fe_3O_4$  sumergiendo el elemento metálico en la solución acuosa, tras de lo cual se
- 55

forma una película de revestimiento de conversión, a base de óxido de cerio, y a continuación una película de revestimiento que contiene silicio.

5 El documento DE 103 05 450 A1 describe una mezcla de sustancias, un procedimiento y un uso de sustancias para llevar a cabo y activar una pasivación negra de aleaciones de cinc a base de una solución de reacción que contiene iones de cromo(III). Los activadores son ésteres de ácido fosfórico, en particular ésteres alquílicos de ácido fosfórico tales como, por ejemplo, ésteres isopropílicos.

10 Además, el documento CN 103 397 320 B se refiere a un líquido de pretratamiento para electroforesis catódica que se utiliza sobre la superficie de una plancha cincada en caliente de un automóvil, y pertenece al campo técnico del tratamiento superficial de planchas cincadas en caliente. El licor de tratamiento se compone de: de 10 a 20% de un silano orgánico, de 5 a 10% de un componente que contiene fosfato y agua desionizada, en donde el componente que contiene fosfato se compone de 0,8 a 1 g/l de nitrato de manganeso, de 0,8 a 1,2 g/l de óxido de cinc, de 5 a 15 g/l de ácido fosfórico, de 0,8 a 1 g/l de nitrato de níquel y de 0,8 a 1,5 g/l de fosfato de hierro(II), y el silano orgánico es un (epoxi/propoxi)propiltrimetoxisilano. Con ácido fosfórico se ajusta el líquido de tratamiento a un valor de pH de 3 a 4, se agita durante 30 minutos y se deja reposar durante 1 hora, pudiéndose entonces utilizar.

15 Por último, el documento EP 2 907 894 A1 se refiere a un procedimiento para producir un sustrato metálico dotado de una pasivación sin cromo(VI) y sin cobalto mediante la aplicación de una primera pasivación ácida y una segunda pasivación alcalina, que comprende un silicato modificado con silano y/o modificado con siloxano con el que se consigue una protección anticorrosiva mejorada, así como una composición acuosa ácida para la pasivación y un sustrato pasivado y un dispositivo para aplicar la pasivación.

20 Sin embargo, resulta inconveniente en los sistemas habituales para la pasivación negra el hecho de que, por regla general, no funcionan sin metales sumamente tóxicos, tales como el níquel y el cobalto, por ejemplo, o de que las propiedades promotoras de adhesión de las capas de pasivación oscuras obtenidas son tan pobres que es necesario aplicar revestimientos adicionales como promotores de adhesión, a fin de que el posterior revestimiento decorativo se adhiera con suficiente firmeza.

25 Además, en el marco del proceso de fabricación de, en particular, componentes cincados galvánicamente, primero se realiza el cincado galvánico y a continuación se les dota, por ejemplo, de un barnizado catódico por inmersión, por lo que un revestimiento de conversión aplicado transitoriamente no debe alterar de manera inconveniente las propiedades eléctricas del componente, en particular de la superficie galvanizada, y en particular no de manera irregular.

30 Por consiguiente, no han faltado intentos en la técnica anterior para producir pasivaciones negras mejoradas.

35 Así, por ejemplo, el documento WO 2005/068684 A1 describe una solución acuosa para mejorar la pasivación negra de superficies de cinc o de aleación de cinc, que contiene compuestos de azufre inorgánicos y/u orgánicos, con la que se debe lograr una mejora significativa de la protección anticorrosiva. Sin embargo, para ennegrecer la pasivación son necesarias sales de cobalto.

40 Además, el documento WO 2008/151829 A1 describe un procedimiento para producir una capa negra de revestimiento protector frente a la corrosión, con una solución acuosa de tratamiento que contiene iones de cromo(III) y al menos un compuesto de fosfato, situándose entre 1:1,5 y 1:3 la relación de la concentración molar de iones de cromo(III) con respecto a la concentración molar del compuesto de fosfato, calculada como ortofosfato. Mediante el procedimiento se debe mejorar, en particular, la protección anticorrosiva de capas de conversión que contienen cinc, debiendo mantenerse o mejorarse las propiedades decorativas y funcionales de las superficies.

45 El documento DE 101 62 756 A1 se refiere a una mezcla de sustancias y un procedimiento para pasivar con pasivación negra aleaciones de cinc, sin usar cromo(VI), donde se utiliza una solución acuosa ácida con iones de cromo(III) e iones fosfato. Para formar una pasivación negra, se genera una capa de cromato que contiene níquel, utilizándose para ello, en particular, aleaciones de cinc que contienen níquel, con una proporción de níquel de al menos 10 a 12%.

50 Aunque con los sistemas descritos en lo que antecede se pueden obtener ciertamente, de manera puntual, algunas mejoras sobre los procedimientos del estado de la técnica, hasta ahora no ha sido posible superar los principales inconvenientes de los procedimientos de pasivación negra conocidos.

Por lo tanto, todavía se carece de composiciones de conversión o de pasivación para producir pasivaciones negras que, por un lado, mejoren significativamente la resistencia frente a la corrosión, en particular la resistencia frente a la herrumbre blanca, de superficies cincadas y, por otro lado, constituyan excelentes promotores de adhesión para revestimientos posteriores, en particular barnizados por electroinmersión.

55 Por lo tanto, es una misión de la presente invención proporcionar una composición y un procedimiento para pasivar, en particular con pasivación negra, superficies cincadas, en donde se eviten, o al menos se alivien,

los problemas e inconvenientes asociados con el estado de la técnica que se han mencionado en lo que antecede.

5 En particular, es una misión de la presente invención ocuparse de proporcionar una composición y un procedimiento para pasivar superficies cincadas o componentes cincados, que manifiesten resistencias frente a la corrosión significativamente mejoradas en comparación con pasivaciones negras del estado de la técnica.

10 Además, es una misión de la presente invención ocuparse de proporcionar una composición y un procedimiento para pasivar, en particular con pasivación negra, superficies cincadas, en particular componentes cincados, con los cuales se puedan obtener capas de pasivación que presenten excelentes propiedades promotoras de adhesión y que sean adecuadas para la aplicación de revestimientos posteriores, en particular barnices.

15 Además, es una misión adicional de la presente invención ocuparse de proporcionar una composición y un procedimiento para pasivar superficies cincadas, en particular componentes cincados, que posteriormente permitan el revestimiento mediante métodos galvánicos, en particular mediante barnizado catódico por inmersión, de las superficies de cinc pasivadas, que no presente problemas y sea uniforme.

Para cumplir las misiones expuestas en lo que antecede, la presente invención propone una composición según la reivindicación 1; son objeto de las reivindicaciones dependientes respectivas otras ejecuciones ventajosas de este aspecto de la invención.

20 Además, según un segundo aspecto de la presente invención, es objeto de la presente invención un procedimiento, según la reivindicación 10, para pasivar con pasivación negra sustratos cincados; son objeto de las reivindicaciones dependientes respectivas otras ejecuciones ventajosas de este aspecto de la invención.

25 No hace falta decir que las ejecuciones particulares que se indican en lo que sigue, en especial formas de realización o similares, que se describan en relación con solamente un aspecto de la invención, también son válidas de manera análoga para los demás aspectos de la invención, sin que ello requiera una mención explícita.

30 Además, en todos los datos de cantidades relativos o porcentuales, en particular basados en peso, que se indican en lo que sigue, se debe tener en cuenta que han de ser tomados por el técnico, en el marco de la presente invención, de manera que al sumar los respectivos ingredientes, aditivos o sustancias auxiliares, o similares, siempre se obtenga 100% o 100% en peso. No obstante, esto resulta en sí evidente para el experto.

También es cierto que todos los datos de parámetros o similares mencionados en lo que sigue se pueden determinar o establecer utilizando en principio métodos de determinación estandarizados o explícitamente indicados, o métodos de determinación en sí familiares para el técnico.

35 Dicho esto, a continuación se explicará con más detalle el objeto de la presente invención.

Es objeto de la presente invención –según un primer aspecto de la presente invención– una composición para pasivar, en particular con pasivación negra, superficies cincadas o dotadas de revestimientos que contienen cinc, en particular sustratos metálicos, que comprende

- (a) al menos un compuesto de hierro, en cantidades de 0,01 a 3% en peso,
- 40 (b) al menos un compuesto que contiene fósforo, en cantidades de 0,01 a 2% en peso, y
- (c) al menos un compuesto adicional de metal de transición, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso, en cada caso referidas a la composición,

en donde

la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel o de cromo(VI),

45 la composición presenta un valor de pH inferior a 4 y

el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5º) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6º) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas.

50 Según se ha encontrado ahora, sorprendentemente, mediante el uso de composiciones que contienen hierro, en particular que contienen iones de hierro(III), se pueden obtener revestimientos de conversión, en particular pasivaciones, que no solo presentan una coloración negra, sino que mejoran significativamente la resistencia

frente a la corrosión de las superficies cincadas y, además, son excelentes promotores de adhesión para revestimientos posteriores. En particular, mediante el uso de otros compuestos de metal de transición se puede reducir significativamente la susceptibilidad frente a la corrosión de los revestimientos de cinc, en particular la formación de herrumbre blanca sobre sustratos.

- 5 Por lo tanto, en el marco de la presente invención se ha conseguido proporcionar una pasivación negra resistente a la corrosión y visualmente atractiva, que además presenta excelentes propiedades promotoras de adhesión.

Además, la composición conforme a la invención y las capas de conversión o de pasivación con ella producidas permiten un revestimiento posterior sin problemas de la superficie de cinc pasivada, mediante barnizado por electroinmersión, en particular mediante barnizado catódico por inmersión (KTL, por sus siglas en alemán), pudiendo conseguirse conductividades eléctricas significativamente mejoradas y uniformes en toda la superficie revestida, en particular si se comparan con revestimientos de conversión habituales. Con ello se pueden conseguir revestimientos de acabado o revestimientos decorativos mucho más delgados y homogéneos de lo que es común en el estado de la técnica.

10

- 15 Además, mediante la pasivación negra conforme a la invención, de calidad particularmente elevada y visualmente atractiva, los daños en revestimientos de acabado oscuros o revestimientos decorativos no resaltan, sino que resultan casi invisibles debido a la pasivación negra.

En el marco de la presente invención se entenderá por pasivación, en particular, la reducción de la reactividad de metales, en particular de superficies metálicas tales como, por ejemplo, superficies de cinc o de revestimientos que contienen cinc.

20

En el marco de la presente invención se entenderá por "un compuesto de hierro", en particular, un compuesto químico que contiene el elemento hierro (Fe).

Conforme a la invención, la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel y/o de cromo(VI). Por lo tanto, en el marco de la presente invención se puede prescindir del empleo de sustancias problemáticas que, o bien son sumamente tóxicas, o bien deben evitarse desde un punto de vista medioambiental o por temas sanitarios.

25

En el marco de la presente invención, el compuesto de hierro es usualmente una sal. Si, cuando se utilizan composiciones líquidas, en particular composiciones en forma de soluciones acuosas, se emplean sales, en particular sales solubles, es posible una reacción particularmente rápida y completa para dar los compuestos objetivo deseados y, por lo tanto, es posible una rápida pasivación.

30

A este respecto, se puede prever que la sal sea una sal puramente inorgánica. En el marco de la presente invención, es posible prescindir en grado máximo del empleo de compuestos orgánicos cuyos constituyentes orgánicos pueden incorporarse inadvertidamente a la capa de conversión e influir persistentemente en sus propiedades.

- 35 En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la sal es un nitrato, un cloruro, un bromuro, un yoduro, un clorato, un fosfito, un hipofosfito, un fosfonato, un bisfosfonato, un fosfato, un pirofosfato, un carbonato o un sulfato, preferiblemente un nitrato. Sin embargo, ha resultado ventajoso a este respecto que la sal sea un nitrato, un fosfito, un hipofosfito, un fosfonato, un bisfosfonato, un fosfato, un pirofosfato, un carbonato o un sulfato, prefiriéndose el uso de nitratos, en particular nitrato de hierro(III).
- 40

Por lo que respecta ahora a la cantidad en la que está contenido el compuesto de hierro en la composición, esta puede variar ampliamente dependiendo de las condiciones de uso en cada caso. No obstante, la composición contiene preferiblemente el compuesto de hierro en cantidades de 0,03 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, de manera preferida de 0,15 a 0,5% en peso, de manera particularmente preferida de 0,2 a 0,3% en peso, referidas a la composición. Por lo tanto, en el marco de la presente invención se trabaja preferiblemente con composiciones muy diluidas, en particular soluciones acuosas diluidas.

45

Por regla general, el compuesto que contiene fósforo se selecciona de hipofosfitos, fosfitos, fosfatos y fosfonatos, así como sus mezclas y ácidos libres, en particular hipofosfitos, fosfitos, fosfatos, pirofosfatos, fosfonatos, bisfosfonatos y sus mezclas y ácidos libres.

50

Si, en el marco de la presente invención, el compuesto que contiene fósforo es un fosfonato o contiene un fosfonato, el fosfonato generalmente se selecciona del grupo de los fosfonatos de alquilo primarios y secundarios, en particular los fosfonatos de alquilo primarios.

- 55 Cuando el compuesto que contiene fósforo es un fosfato, ha resultado entonces ventajoso que el fosfato se seleccione de monofosfatos, difosfatos y/o polifosfatos o sus ácidos libres. De manera particularmente

preferida, el compuesto que contiene fósforo es un monofosfato, en particular ácido fosfórico, preferiblemente ácido ortofosfórico.

También en lo que se refiere al compuesto que contiene fósforo, en el marco de la presente invención se prefiere que se empleen compuestos predominantemente inorgánicos o puramente inorgánicos.

5 Se obtienen resultados particularmente buenos en el marco de la presente invención cuando la composición contiene el compuesto que contiene fósforo en cantidades de 0,01 a 0,7% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,5% en peso, de manera preferida de 0,10 a 0,20% en peso, de manera particularmente preferida de 0,12 a 0,15% en peso, referidas a la composición. Con contenidos de compuestos que contienen fósforo en los intervalos antes mencionados, el fosfato de hierro o los compuestos que contienen fosfato de hierro, tales como, por ejemplo, los fosfatos mixtos de hierro y cinc, pueden depositarse rápidamente sobre la superficie cincada en el curso de un tratamiento de conversión utilizando composiciones ácidas.

10 En el marco de la presente invención, el compuesto adicional de metal de transición está generalmente presente en forma de una sal, de un óxido o de un ácido. En particular, se puede prever a este respecto que los metales del compuesto adicional de metal de transición estén presentes en forma de cationes, tales como, en particular también cationes complejos o complejos catiónicos, aniones, en particular aniones complejos o complejos aniónicos, óxidos o ácidos libres.

15 En el marco de la presente invención, los metales de transición a menudo están presentes como catión en los compuestos de los otros metales de transición, pudiéndose emplear también, en particular, complejos catiónicos o cationes complejos. Un ejemplo de un catión complejo es, por ejemplo, vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ), que se utiliza preferiblemente en el marco de la presente invención preferiblemente en forma de su sulfato.

20 A este respecto, puede preverse que la sal sea un nitrato, un cloruro, un bromuro, un yoduro, un clorato, un fosfato, un carbonato o un sulfato, en particular un nitrato, un fosfato, un carbonato o un sulfato. Tal como se ha expuesto más arriba en relación con el compuesto de hierro, en lo que se refiere al compuesto adicional de metal de transición también se prefieren compuestos inorgánicos sin halógeno. Por lo tanto, en el marco de la presente invención, se prefiere que la sal sea un nitrato, un fosfato, un carbonato o un sulfato, preferiblemente un nitrato o un sulfato.

25 Además, en el marco de la presente invención también se puede prever que el metal de transición del compuesto adicional de metal de transición esté presente en forma de un anión, en particular un anión complejo o un complejo aniónico, en particular un anión complejo. Son ejemplos de aniones complejos el permanganato, así como wolframatos y molibdatos.

30 No obstante, también puede preverse, además, que el metal de transición del compuesto adicional de metal de transición esté presente en forma de un óxido tal como, por ejemplo, óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) o un ácido tal como, por ejemplo, ácido wolfrámico ( $\text{HWO}_4$ ).

35 Como se ha expuesto más arriba, en el marco de la presente invención el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto ( $5^{\circ}$ ) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto ( $6^{\circ}$ ) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas, preferiblemente sus mezclas. Conforme a la recomendación de la IUPAC, para determinar los grupos del sistema periódico, en el marco de la presente invención se numeran consecutivamente los grupos del sistema periódico de los elementos desde el grupo 1, los metales alcalinos, hasta el grupo 18, los gases nobles.

40 Con compuestos de metal de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto grupo del sistema periódico de los elementos y el sexto grupo del sistema periódico de los elementos es posible una protección anticorrosiva mejorada de las capas de pasivación o de conversión obtenidas, en comparación con el estado de la técnica.

45 En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales del grupo de los lantánidos, vanadio, niobio, cromo, en particular cromo(III), molibdeno, wolframio y sus mezclas, en particular de lantánidos, vanadio, cromo y sus mezclas. De manera particularmente preferida, el metal de transición adicional se selecciona en este caso de cerio, vanadio, cromo y sus mezclas, en particular sus mezclas. En el marco de la presente invención, se emplea preferiblemente una mezcla de compuestos de cerio, vanadio y cromo, en particular cromo(III).

50 La cantidad de compuestos adicionales de metal de transición que la composición comprende en el marco de la presente invención también puede variar ampliamente. Se han obtenido resultados particularmente buenos cuando la composición contiene el compuesto adicional de metal de transición en cantidades de 0,004 a 0,25% en peso, preferiblemente de 0,007 a 0,15% en peso, de manera preferida de 0,01 a 0,1% en peso, de manera particularmente preferida de 0,04 a 0,05% en peso, referidas a la composición. Por lo tanto, en el marco de la presente invención es posible obtener excelentes mejoras en lo que respecta a la resistencia

frente a la corrosión de las superficies cincadas incluso con concentraciones particularmente bajas de compuestos de metal de transición.

5 En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición comprende al menos un compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos. Como ya se ha indicado más arriba, se prevé que el compuesto adicional de metal de transición se seleccione de elementos del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas, siendo preferidas en particular mezclas de distintos metales de transición. No obstante, se obtienen resultados particularmente buenos cuando está contenido en la composición al menos un compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos. En este caso, el compuesto del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos puede emplearse en combinación con elementos de los grupos quinto y sexto del sistema periódico de los elementos, o también como único compuesto de metal de transición, siendo preferida una combinación con elementos de los grupos quinto y sexto del sistema periódico de los elementos.

10 A este respecto, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el compuesto del elemento seleccionado del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos o sus mezclas, se selecciona del grupo de los lantánidos y sus mezclas.

Se prefiere, además, que el elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos se seleccione del grupo de lantano, cerio, neodimio, praseodimio, europio, erbio y sus mezclas, en particular lantano, cerio, neodimio y sus mezclas.

20 En el marco de la presente invención, se prefiere muy particularmente que el elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos sea cerio. En particular, con compuestos de cerio se pueden obtener capas de pasivación que no solo tienen excelentes propiedades en lo que respecta a la resistencia frente a la corrosión de las superficies de cinc, sino que además también tienen excelentes propiedades promotoras de adhesión.

25 Cuando la composición comprende un compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos, o sus mezclas, ha resultado ventajoso que la composición contenga el compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos en cantidades de 0,0001 a 0,05% en peso, en particular de 0,0005 a 0,025% en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,015% en peso, de manera preferida de 0,002 a 0,01% en peso, de manera particularmente preferida de 0,004 a 0,007% en peso, referidas a la composición. Se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición contiene el compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos, o sus mezclas, en cantidades de 0,005% en peso, referidas a la composición. Incluso si la composición comprende compuestos adicionales de metal de transición, en particular de los grupos quinto y sexto del sistema periódico de los elementos, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición contiene el elemento del grupo del escandio, el itrio y los lantánidos, o sus mezclas, en las cantidades antes indicadas.

30 Según una forma de realización preferida de la presente invención, se prevé que la composición contenga además de esto al menos un agente reductor. Mediante el uso de un agente reductor es posible –sin desear estar sujeto a esta teoría– depositar sobre la superficie cincada capas de conversión o de pasivación a base de fosfato de hierro o de fosfato de cinc y hierro, que contienen pequeñas proporciones de hierro metálico, con lo que se incrementa significativamente la resistencia del revestimiento de cinc frente a la corrosión.

40 Si, en el marco de la presente invención, la composición contiene un agente reductor, ha resultado ventajoso que el agente reductor se seleccione del grupo de ácido ascórbico, derivados de ácido ascórbico, en particular ésteres de ácido ascórbico, hidrazina, sulfitos y sus mezclas, preferiblemente ácido ascórbico, ésteres de ácido ascórbico y sus mezclas. En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando se utiliza como agente reductor ácido L-ascórbico.

Preferiblemente, la composición contiene el agente reductor en cantidades de 0,01 a 2% en peso, en particular de 0,02 a 1% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,75% en peso, de manera preferida de 0,10 a 0,50% en peso, de manera particularmente preferida de 0,15 a 0,25% en peso, referidas a la composición.

50 Por lo que respecta ahora al valor de pH de la composición, este puede variar ampliamente. Se prevé, conforme a la invención, que la composición presente un valor de pH inferior a 4. Ha resultado ventajoso, además, que la composición presente un valor de pH inferior a 3, preferiblemente inferior a 2.

Análogamente, puede preverse que la composición presente un valor de pH en el intervalo de 0 a 4, en particular de 0,5 a 3, preferiblemente de 1 a 3, de manera preferida de 1,3 a 1,8.

55 El ajuste del valor de pH se lleva a cabo, en particular, por medio de al menos un ácido orgánico o ácido inorgánico, preferiblemente al menos un ácido inorgánico. A este respecto, se prefiere que el ácido inorgánico se seleccione preferiblemente del grupo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o sus mezclas. Preferiblemente, en este caso el valor de pH se ajusta mediante ácido fosfórico, formando el ácido fosfórico



también, según esta forma de realización preferida, el compuesto que contiene fósforo o una parte del compuesto que contiene fósforo.

En el marco de la presente invención, generalmente se prevé que la composición comprenda un disolvente o agente dispersante.

- 5 Si la composición comprende un disolvente o agente dispersante, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición contiene el disolvente o agente dispersante en cantidades de 94 a 99,9% en peso, en particular de 97 a 99,9% en peso, preferiblemente de 99 a 99,8% en peso, de manera preferida de 99,2 a 99,7% en peso, de manera particularmente preferida de 99,4 a 99,6% en peso, referida a la composición. Por tanto, en el marco de la presente invención, se emplean preferiblemente composiciones  
10 muy diluidas que, sin embargo, incluso con un pequeño tiempo de actuación sobre el sustrato cincado, conducen a excelentes revestimientos de conversión o revestimientos de pasivación.

En el marco de la presente invención, el disolvente o agente dispersante se puede seleccionar de disolventes orgánicos y agua, así como sus mezclas.

- 15 Si, en el marco de la presente invención, el disolvente o agente dispersante es o contiene un disolvente orgánico, ha resultado ventajoso que el disolvente orgánico se seleccione del grupo de los alcoholes, cetonas, ésteres y sus mezclas.

A este respecto, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el disolvente orgánico se selecciona del grupo de metanol, etanol, 2-propanol, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo y sus mezclas.

- 20 Sin embargo, en el marco de la presente invención se prefiere particularmente que el disolvente o agente dispersante sea agua. El uso del agua tiene la ventaja de que esta está disponible de manera barata en grandes cantidades y, además, no es objetable ni desde el punto de vista medioambiental ni desde el punto de vista de la seguridad laboral. En particular, el agua no es inflamable, por lo que cuando se emplean soluciones exclusivamente acuosas se puede prescindir de precauciones elevadas de protección contra incendios.

- 25 Por lo tanto, es objeto de la presente invención, en particular, una composición para pasivar con pasivación negra sustratos cincados, como se ha descrito más arriba, que comprende

- (a) al menos un compuesto de hierro, en cantidades de 0,01 a 3% en peso, referidas a la composición
- (b) al menos un compuesto que contiene fósforo, en cantidades de 0,01 a 2% en peso, referidas a la composición, y
- 30 (c) al menos un compuesto adicional de metal de transición, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso, referidas a la composición,
- (d) al menos un agente reductor y
- (e) al menos un disolvente o agente dispersante,

en donde

- 35 la composición presenta un valor de pH en el intervalo de 0 a 4

la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel o de cromo(VI),

el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5<sup>o</sup>) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6<sup>o</sup>) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas.

- 40 Todas las características y formas de realización particulares y preferidas de la presente invención, mencionadas en lo que antecede, son igualmente válidas también para esta composición especial y preferida.

Además, es posible que la composición descrita en lo que antecede se comercialice o se distribuya en forma de un concentrado o en forma concentrada. En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición concentrada comprende los siguientes constituyentes:

- 45 (A) al menos un compuesto de hierro, en cantidades de 0,5 a 5% en peso, en particular de 1 a 4% en peso, preferiblemente de 2 a 3% en peso,
- (B) al menos un compuesto que contiene fósforo, en cantidades de 0,1 a 3% en peso, en particular de 0,5 a 2,5% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso,
- (C) al menos un compuesto adicional de metal de transición, en cantidades de 0,001 a 0,1% en peso, en

particular de 0,05 a 1% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,8% en peso, preferiblemente de 0,3 a 0,5% en peso,

- (D) al menos un agente reductor, en cantidades de 0,01 a 1% en peso, en particular de 0,1 a 0,6% en peso, preferiblemente de 0,2 a 0,5% en peso, referidas a la composición, y
- 5 (E) un disolvente o agente dispersante, en cantidades de 90 a 99% en peso, en particular de 91 a 98% en peso, preferiblemente de 92 a 96% en peso, en cada caso referidas a la composición,

en donde el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5°) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6°) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas.

- 10 Cuando la composición conforme a la invención está en forma de un concentrado, la composición presenta usualmente un valor de pH de 0 a 3, en particular de 0,2 a 2, preferiblemente de 0,5 a 1,5, preferiblemente de 0,9 a 1,3.

Además, se puede prever que la composición en forma de concentrado contenga un compuesto de un metal del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos o sus mezclas, en cantidades de 0,01 a 0,1% en peso, en particular de 0,03 a 0,08% en peso, preferiblemente de 0,04 a 0,06% en peso, referidas a la composición.

15 Cuando la composición está en forma de concentrado, generalmente se diluye la composición concentrada antes de su uso, especialmente con un disolvente o agente dispersante. En particular, se añade a la composición concentrada, en particular a 1 parte en peso de la composición concentrada, de 1 a 99, en particular de 2 a 50, preferiblemente de 3 a 40, en particular de 4 a 20, preferiblemente de 5 a 15, partes en peso de disolvente o agente dispersante para ajustar la dilución deseada. En el marco de la presente invención se obtienen resultados particularmente buenos cuando se diluye el concentrado, en particular 1 parte en peso del concentrado, con 9 partes en peso de disolvente o agente dispersante.

Las representaciones de las Figuras muestran:

25 la Figura 1 un sistema de revestimiento que se puede obtener según la invención, con una capa de pasivación,

la Figura 2 una comparación entre una chapa pasivada con pasivación negra, una chapa sin tratar y una chapa fosfatada, en cada caso cincadas de manera alcalina, después de la aplicación de un revestimiento KTL oscuro y la prueba de impacto de piedra,

30 la Figura 3 una comparación entre una chapa pasivada con pasivación negra, una chapa sin tratar y una chapa fosfatada, en cada caso cincadas de manera ácida, después de la aplicación de un revestimiento KTL y la prueba de impacto de piedra,

la Figura 4 una fotografía, ampliada 30 veces, de una chapa de acero cincada de manera alcalina, después de revestimiento KTL y prueba de impacto de piedra,

35 la Figura 5 una fotografía, ampliada 30 veces, de una chapa de acero cincada de manera alcalina y fosfatada, después de revestimiento KTL y prueba de impacto de piedra,

la Figura 6 una fotografía, ampliada 30 veces, de una chapa de acero cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra conforme a la invención, después de revestimiento KTL y prueba de impacto de piedra,

40 la Figura 7 otra fotografía, ampliada 30 veces, de una chapa de acero cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra, conforme a la invención, después de revestimiento KTL y prueba de impacto de piedra, y

la Figura 8 una fotografía, ampliada 100 veces, de una superficie cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra, después de revestimiento KTL y prueba de impacto de piedra.

45 Otro objeto de la presente invención –según un segundo aspecto de la presente invención– es un procedimiento para pasivar con pasivación negra sustratos cincados, en donde se trata el sustrato cincado con una composición que comprende

- (a) al menos un compuesto de hierro,
- (b) al menos un compuesto que contiene fósforo y
- (c) al menos un compuesto adicional de metal de transición,

50 en donde

la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel o de cromo(VI),

la composición presenta un valor de pH inferior a 4 y

5 el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5°) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6°) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas. En particular, el sustrato cincado se trata con la composición lista para usar, es decir, preferiblemente no con un concentrado.

10 En el marco de la presente invención es habitual prever que se trate el sustrato con la composición durante un período de 0,1 a 300 segundos, en particular de 0,5 a 200 segundos, preferiblemente de 1 a 120 segundos, de manera preferida de 10 a 100 segundos, de manera particularmente preferida de 30 a 80 segundos, de manera muy particularmente preferida de 50 a 70 segundos. Dichos períodos de tratamiento cortos son suficientes para producir una capa de conversión o de pasivación con grosor suficiente, por lo que el procedimiento conforme a la invención también es adecuado para procesos a gran escala.

15 Por lo que respecta ahora al tratamiento del sustrato con la composición, ello puede hacerse de cualquier manera adecuada. No obstante, ha resultado ventajoso tratar el sustrato con la composición mediante inmersión, pulverización, aplicación con rasqueta o aplicación con rodillo, preferiblemente inmersión.

Además, en el marco de la presente invención se prefiere que el sustrato contenga o se componga de hierro metálico o sus aleaciones.

20 En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el sustrato comprende acero o se compone de acero, en particular se compone de acero. Preferiblemente, en el marco de la presente invención el sustrato es una chapa de acero o una tira de acero.

Además, en el marco de la presente invención se prevé habitualmente que el sustrato esté revestido con cinc o aleaciones de cinc, preferiblemente cinc.

25 Por lo que respecta ahora al tipo de cincado, también se puede realizar este de cualquier manera adecuada. No obstante, habitualmente se reviste con cinc el sustrato por cincado en caliente y/o cincado galvánico, preferiblemente cincado galvánico. En particular, los tratamientos de conversión o de pasivación son necesarios y útiles para sustratos cincados en caliente y cincados galvánicamente, ya que el revestimiento, en el marco del cincado en caliente o del cincado galvánico, se compone de cinc elemental o aleaciones de cinc, sin más protección contra las influencias del entorno.

30 En el marco de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando se reviste con cinc galvánicamente el sustrato de manera alcalina o de manera ácida. Los cincados galvánicos, que tienen grosores de capa en el intervalo de 10 a 40  $\mu\text{m}$ , son significativamente más delgados que los revestimientos que se obtienen por cincado en caliente, que presentan un grosor de capa de hasta 200  $\mu\text{m}$ . Debido al pequeño grosor de la capa, en el caso de sustratos cincados galvánicamente es importante proteger frente a la corrosión el revestimiento de cinc o el revestimiento que contiene cinc, comparativamente delgados, mediante una capa de conversión o de pasivación. Además de ello, a los sustratos cincados galvánicamente, 35 en particular, se les somete a menudo a un revestimiento adicional, en particular un barnizado por electroinmersión, con un barniz decorativo cuya adhesión al sustrato se vería perjudicada por la formación de herrumbre blanca.

40 En el marco de la presente invención, se puede prever además clarear el sustrato cincado, antes del tratamiento con la composición, en particular mediante tratamiento con un reactivo clareante. En el marco de la presente invención, si se emplea un reactivo clareante ha resultado ventajoso que se utilice ácido nítrico como reactivo clareante, preferiblemente ácido nítrico al 1%.

A este respecto, ha resultado ventajoso tratar el sustrato con el reactivo clareante mediante inmersión, pulverización o aplicación con rodillo, preferiblemente mediante inmersión.

45 Por lo que respecta ahora a la duración del tratamiento con el reactivo clareante, ha resultado ventajoso tratar el sustrato con el reactivo clareante durante un período de 0,5 a 200 segundos, en particular de 1 a 100 segundos, preferiblemente de 5 a 80 segundos, de manera preferida de 10 a 60 segundos, de manera particularmente preferida de 20 a 40 segundos.

50 En particular, también es objeto de la presente invención un procedimiento para pasivar, en particular con pasivación negra, sustratos cincados tal como se ha descrito más arriba, en donde

- (a) en un primer paso de procedimiento, se limpia y/o se enjuaga el sustrato cincado,
- (b) en un paso posterior de procedimiento, eventualmente se clarea el sustrato limpio y
- (c) en otro paso posterior de procedimiento, se trata el sustrato con la composición descrita en lo que

antecede.

A esta forma de realización particular del procedimiento conforme a la invención se le pueden aplicar de manera correspondiente todas las formas de realización y características del procedimiento conforme a la invención que se han descrito en lo que antecede.

5 En particular, se puede realizar una limpieza, en particular un desengrasado, del sustrato cincado, siempre que el cincado esté separado temporal y/o espacialmente de la pasivación.

Si el cincado y la pasivación se llevan a cabo de manera continua, es decir, en sucesión inmediata, preferiblemente no se somete el sustrato cincado a ningún paso o proceso de limpieza, sino que solamente se enjuaga, especialmente con agua desmineralizada. En este contexto, se puede prever que se realicen  
10 varias operaciones de enjuague, es decir, se enjuaga varias veces el sustrato cincado.

En el marco de la presente invención, se puede prever además que entre los pasos individuales del procedimiento estén previstas operaciones adicionales de limpieza u operaciones de enjuague, por ejemplo enjuague con agua desmineralizada.

15 Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el cincado, en particular el cincado galvánico, y la pasivación posterior se llevan a cabo en un proceso o procedimiento continuo.

Ventajosamente, en este caso primeramente se desengrasa, en particular se desengrasa en caliente de manera alcalina, el sustrato a cincarse, en particular una chapa de acero, preferiblemente durante un período de aproximadamente 15 minutos.

20 A continuación, preferiblemente se enjuaga con agua el sustrato y luego eventualmente se ataca con ácido clorhídrico. Preferiblemente, siguen después operaciones adicionales de enjuague con agua desmineralizada.

Asimismo, se puede prever que después se realice un desengrasado electrolítico y eventualmente operaciones adicionales de enjuague con agua desmineralizada.

25 Preferiblemente, posteriormente se realiza un decapado con ácido clorhídrico muy diluido, antes de un cincado ácido o alcalino, que preferiblemente tiene lugar con una densidad de corriente de 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Después de preferiblemente operaciones adicionales de enjuague, en particular con agua desmineralizada, tiene lugar el tratamiento de conversión o de pasivación antes descrito.

Para lo referente a otras particularidades acerca del procedimiento conforme a la invención, se puede remitir a las explicaciones precedentes sobre la composición conforme a la invención, que son correspondientemente válidas con respecto al procedimiento conforme a la invención.

30 La composición conforme a la invención o el procedimiento conforme a la invención son adecuados para ser aplicados en un sistema de pasivación, en particular en un sistema de pasivación de varias capas, que presenta

(I) una primera capa de pasivación, que se puede obtener mediante los procedimientos descritos en lo que antecede y/o con la composición descrita en lo que antecede, y

35 (II) una segunda capa de pasivación, que se puede obtener a partir de una composición acuosa de pasivación, que comprende al menos un silicato modificado con silano y/o un silicato modificado con siloxano.

40 En especial, se puede aplicar sobre el sustrato la primera capa de pasivación descrita, en particular la capa de pasivación de color oscuro o negro, preferiblemente la pasivación negra, y aplicar sobre la primera capa de pasivación la segunda capa de pasivación, que se puede obtener a partir de una composición acuosa de pasivación que comprende al menos un silicato modificado con silano o un silicato modificado con siloxano.

45 Mediante el uso de una segunda capa de pasivación a base de silicatos modificados se logra, por un lado, una protección anticorrosiva significativamente mejorada de un sustrato dotado del sistema de pasivación y, por otro lado, también la capa de pasivación oscura, en particular la pasivación negra, que se encuentra directamente sobre el sustrato, continúa protegiendo aún más contra daños mecánicos. En el caso de un revestimiento oscuro aplicado sobre el sistema de pasivación, por lo general la capa de pasivación oscura no se destruye en el caso de un daño superficial al revestimiento, con lo que la apariencia oscura permanece intacta.

50 Además, al seleccionar silanos o siloxanos adecuados también se puede lograr una mejor unión de los revestimientos a la superficie pasivada del sustrato. El sistema de pasivación es excepcionalmente adecuado para mejorar la protección anticorrosiva de sustratos pasivados y permite una buena adhesión de capas de cobertura, en particular capas de barniz. Si el revestimiento, en particular la capa de barniz, es un revestimiento aplicado por electroinmersión, en particular barnizado catódico por inmersión, se prefiere que

solamente se utilice la pasivación negra, es decir, la capa de pasivación antes descrita, y no el sistema de pasivación de varias capas, en particular. Por el contrario, el sistema de pasivación según la invención es excepcionalmente adecuado para la pasivación de sustratos cincados, que a continuación son revestidos mediante pulverización, aplicación con rasqueta o con rodillo, aplicación por calandrado o mediante inmersión.

Se entenderá aquí por "silicato modificado con silano" o "silicato modificado con siloxano" un silicato, en particular también un polisilicato, al que se ha unido un silano o siloxano mediante reacción de hidrólisis y condensación. La unión del radical de silano o siloxano tiene lugar generalmente a través de unidades Si-O-Si.

Para lo referente a soluciones pasivantes acuosas adecuadas a base de silicatos modificados con silano o con siloxano, se puede remitir a los documentos EP 2 907 849 A1 y WO 2016/107791 A1.

La composición para producir la segunda capa de pasivación tiene compuestos de silicatos y silanos o siloxanos, y eventualmente también silicatos y silanos o siloxanos. A través de las reacciones de hidrólisis y condensación, los silanos o siloxanos se unen típicamente al silicato o a los silicatos como cadenas laterales covalentes.

Por lo que respecta ahora al silicato, este puede seleccionarse de todos los silicatos adecuados. No obstante, el silicato se selecciona habitualmente de silicatos de sodio, de potasio, de litio y/o de amonio, que están preferiblemente en forma de soluciones acuosas como los denominados vidrios solubles. Es particularmente preferido el empleo de silicato de litio, en particular polisilicatos de litio, es decir, vidrios solubles de litio.

Habitualmente, la composición acuosa para producir la segunda capa de pasivación comprende al menos un silano o siloxano o sus productos de reacción. La adición del silano o siloxano sirve para aumentar la protección anticorrosiva en comparación con el uso de vidrios solubles puros. Se pueden emplear varios compuestos de silano juntos en una mezcla.

Para preparar los compuestos de silicato modificados con silano o con siloxano que se utilizan en la composición pasivante, se emplea ventajosamente un silano con función epoxi, función fenoxi, función vinilo o función amino. Además de ello, también se pueden emplear los siloxanos, es decir oligómeros o polímeros, de los siloxanos que se han mencionado anteriormente y los que se mencionarán a continuación. En particular, son apropiados alquilalcoxisilanos, preferiblemente mono-, di- o trialquilalcoxisilanos, individualmente o en mezcla combinados con silicatos, para constituir un revestimiento protector contra la corrosión y proteger del deterioro a la primera capa de pasivación, es decir, la pasivación negra. Es particularmente preferido el empleo de silanos que tienen al menos un enlace Si-C, es decir, un enlace entre un átomo de silicio y un átomo de carbono. Se pueden emplear diferentes silanos juntos en una mezcla. Son silanos particularmente adecuados el metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetiltrietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-(2-aminometilamino)propiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, N-metil[(3-trimetoxisilil)propil]carbamato, N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato, N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato, tris[3-(trimetoxisilil)propil]-isocianurato, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletroxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, triacetoxietilsilano, 1,2-bis(trietoxisilil)etano.

El silano o el siloxano, y el silicato, se emplean en solución acuosa, preferiblemente en las siguientes proporciones: el silano o el siloxano se pueden emplear en una cantidad, referida a la cantidad total del silicato empleado para la hidrólisis y/o la condensación, de 1% en peso a 99% en peso. No obstante, compuestos de silicato modificados con silano o con siloxano que contienen solo pequeñas cantidades de silano o siloxano, p. ej. de hasta 20% en peso, presentan ya una protección anticorrosiva significativamente mejorada. Son muy adecuados silicatos modificados con silano o con siloxano en los cuales la proporción del silano o el siloxano asciende a 20% en peso o más, preferiblemente entre 40% en peso y 60% en peso. En la preparación de los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano se emplean ventajosamente en cada caso el silano o el siloxano, y el silicato, en una relación en peso de 0,1:1 a 2,5:1, preferiblemente de 0,4 a 1:1. El silano o el siloxano se puede emplear aquí como un compuesto individual o como una mezcla de silanos o siloxanos, y lo mismo vale para el silicato, prefiriéndose el uso de silicato de litio, tanto individualmente como en una mezcla de silicatos. El contenido de sólidos de la composición pasivante a base de un silicato modificado con silano o modificado con siloxano se sitúa usualmente entre 1 y 70% en peso. Ventajosamente, el contenido de sólidos se sitúa entre 1 y 50% en peso, de manera particularmente

ventajosa entre 2 y 40% en peso.

Preferiblemente, el silano se emplea en forma de monómero, pero también se puede emplear un oligómero, es decir, siloxano, o bien se puede hidrolizar y/o condensar una mezcla de silano y siloxano en presencia de un silicato o de una mezcla de silicatos. Los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano se pueden analizar mediante métodos analíticos corrientes tanto en la composición pasivante acuosa como en el revestimiento seco sobre el sustrato metálico, típicamente, p. ej., con cromatografía iónica, cromatografía por filtración en gel, espectroscopía infrarroja, de masas o de RMN. En particular, se detectan enlaces covalentes Si-O-Si-R (Si: silicio, O: oxígeno, R = hidrógeno o radical orgánico) en el esqueleto básico de silicato modificado con silano.

La preparación de silicatos modificados con silano por hidrólisis o condensación también se puede llevar a cabo de manera que se usen oligómeros o polímeros orgánicos que presentan grupos sililo.

Para preparar la composición pasivante acuosa a base de silicatos modificados con silano o modificados con siloxano, se disponen previamente silicatos, en particular polisilicato de litio, en solución acuosa, ajustándose habitualmente un valor de pH alcalino en el intervalo de pH 9 a pH 12. Se añade a continuación el silano o el siloxano, y se le une mediante reacciones de hidrólisis y condensación al silicato.

Ventajosamente, la composición requerida para la segunda capa de pasivación se obtiene por hidrólisis y condensación de silanos o de siloxanos, preferiblemente silanos, y silicato en solución alcalina, y posterior acidificación. En particular, las soluciones de silicato modificadas con silano o siloxano para pasivación presentan propiedades mejoradas cuando la solución tiene un valor de pH ácido.

A la hidrólisis o condensación, habitualmente de manera parcial o completa en medio alcalino, le sigue un ajuste del valor de pH a un valor de pH igual o inferior a 7, ya que se da un efecto anticorrosivo adicionalmente mejorado con una composición pasivante acuosa ácida que contenga silicatos modificados con silanos o con siloxanos en medio alcalino.

Tal como se describe en el documento WO 2016/107791 A1, se pueden acidificar silicatos, en particular vidrios solubles, que se han hidrolizado o condensado en medio alcalino con un silano o siloxano, o sus mezclas, hasta un valor de pH de 7 o inferior sin que se produzca la precipitación de silicatos, en particular vidrios solubles. Esto se pone de manifiesto, de manera particularmente evidente, cuando se emplea silicato de litio o polisilicato de litio y cuando se emplea una mezcla de vidrios solubles que contiene silicato de litio o polisilicato de litio. La composición pasivante que contiene el compuesto de silicato modificado con silano o con siloxano producido por hidrólisis y/o condensación en medio alcalino del silano o siloxano, en mezcla con ácido, se puede emplear a valores de pH de pH 7 o inferiores, típicamente a un valor de pH ácido de pH 6 como máximo, o de hasta pH 5, como revestimiento eficaz para protección anticorrosiva. En la acidificación se ajusta preferiblemente un valor de pH entre 2 y 4, que se puede alcanzar y mantener sin que se produzca la precipitación o floculación del compuesto de silicato modificado con silano o con siloxano.

El ajuste de un valor de pH de 7 o inferior, es decir, de un valor de pH ácido, se lleva a cabo preferiblemente mediante la adición de ácido a la solución alcalina acuosa que contiene compuestos de silicato modificados con silano o con siloxano, hidrolizados o condensados de manera total o parcial. El ajuste del valor de pH se puede llevar a cabo con ácidos inorgánicos o con ácidos orgánicos, o con una mezcla de ácidos. El valor de pH después de la adición de ácido se ajusta preferiblemente a un valor entre pH 2 y pH 5. Para la acidificación se utilizan preferiblemente ácidos que contienen fósforo, tales como, p. ej., ácido difosfórico, ácidos fosfónicos o ácidos difosfónicos, o una mezcla de estos ácidos. Es ventajoso, p. ej., el empleo de ácido (1-hidroxietano-1,1-difil)bifosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido hexametildiaminotetrametilenfosfónico, ácido hidroxietilaminodimetilenfosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,3-tricarboxílico, ácido bishexametilentriaminopentametilfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilfosfónico o ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) [HEDP], sus mezclas o su mezcla con ácido fosfórico o fosfónico. El uso de estos ácidos en la composición pasivante influye positivamente sobre el efecto anticorrosivo. Como alternativa a los ácidos que contienen fósforo, o en combinación con los mismos, se pueden emplear ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico o ácido sulfúrico, y también ácidos orgánicos tales como, p. ej., ácido acético, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido succínico, ácido maleico, ácido salicílico, ácido aminosalicílico, ácido nicotínico, ácido fórmico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido ftálico.

Como se ha indicado más arriba, la hidrólisis y condensación conjunta de silicatos y silanos o siloxanos en solución acuosa, preferiblemente a un valor de pH igual o superior a 9, origina la formación de los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano. Eventualmente, la hidrólisis puede continuar opcionalmente después de la acidificación opcional a un valor de pH igual o inferior a 7.

La hidrólisis y condensación en medio alcalino discurre generalmente en las siguientes condiciones: la

hidrólisis y condensación se realiza a temperatura ambiente, por adición del silano o el siloxano, preferiblemente el silano, sobre el silicato, de manera lenta, la mayoría de las veces a lo largo de varias horas, como máximo hasta 12 horas, y con agitación continua. Una vez terminada la adición, ventajosamente todavía se agita durante algún tiempo más.

5 La reacción puede tener lugar durante un período de tiempo de 1 a 48 horas. La agitación adicional después de la finalización de la hidrólisis o condensación se efectúa asimismo durante al menos 1 hora, pero también puede continuarse hasta 24 horas, p. ej., para mejorar las propiedades de aplicación.

En esta composición, es posible que un silicato modificado con silano o con siloxano en un primer paso, como se ha descrito en lo que antecede, se modifique aún más en un segundo paso por reacción adicional con un tetraalcoxisilano, p. ej. tetrametoxisilano. La modificación adicional del silicato ya modificado con silano o con siloxano se lleva a cabo, p. ej., para conseguir uno o varios de los siguientes efectos: aumentar el peso molecular, elevar la densidad de reticulación y/o incrementar la reactividad. La posterior hidrólisis con un tetraalcoxisilano se lleva a cabo en las mismas condiciones que se han descrito aquí en relación con el primer paso de la modificación con silano o la modificación con siloxano.

10

Por regla general, la acidificación se efectúa también a temperatura ambiente. Se añade lentamente el ácido o la mezcla de ácidos, con agitación constante, a la mezcla de silicato y silano o siloxano, hidrolizada y/o condensada de manera total o parcial; también la acidificación puede requerir de 1 a 10 horas. Se controla constantemente el valor de pH, y se detiene la adición cuando se alcanza el valor de pH deseado. Ventajosamente, incluso después de la acidificación se continúa agitando durante algún tiempo más, de 1 a 24 horas, para mejorar las propiedades de aplicación.

15  
20

No obstante, también es posible almacenar hasta 6 meses, ventajosamente hasta 3 meses, el hidrolizado alcalino de silano y silicato o el hidrolizado de silano y silicato, y solamente acidificarlo después de ello. Así es posible desacoplar la producción de silicatos modificados con silano o con siloxano, total o parcialmente hidrolizados o condensados de manera alcalina, y acidificados, ya que se puede llevar a cabo la acidificación de manera desplazada en el tiempo, sin que se vea afectada la calidad. Incluso después de un tiempo de almacenamiento de 3 o 6 meses y de que solamente se realice la acidificación después de ello, se obtiene un hidrolizado o condensado con excelentes propiedades de protección anticorrosiva.

25

Además, se pueden eliminar los alcoholes liberados por la hidrólisis alcalina y eventualmente ácida, de modo que se pueden proporcionar composiciones ácidas acuosas que son bajas en compuestos orgánicos volátiles (bajas en VOC, por sus siglas en inglés) o que están exentas de compuestos orgánicos volátiles (exentas de VOC). Los alcoholes liberados por la hidrólisis se pueden eliminar, por ejemplo, por filtración a través de ultramembrana u ósmosis inversa, pero también por destilación, p. ej. destilación a vacío. Las composiciones alcalinas o acidificadas acuosas típicas para la pasivación de sustratos metálicos contienen como máximo 1% en peso de alcohol, de manera preferida como máximo 0,3% en peso de alcohol. Además, la eliminación del alcohol también favorece la reacción de hidrólisis o de condensación del silano o del silano con el silicato.

30  
35

Además, se puede prever que la composición pasivante, que comprende un silicato modificado con silano o con siloxano, contenga uno o varios compuestos de titanato y/o circonato. El compuesto de titanato y/o circonato se puede hidrolizar o condensar con el silano o el siloxano, ya sea en presencia del silicato o previamente en una reacción entre solamente el silano y el compuesto de titanato y/o circonato. Si se hidroliza o se condensa de manera total o parcial de antemano el compuesto de titanato y/o circonato con el silano o el siloxano, esto puede llevarse a cabo, p. ej., como se describe en el documento US 5.849.110. Si el compuesto de titanato y/o circonato se añade en presencia del silicato, ello puede tener lugar o bien ya en la hidrólisis alcalina o bien solamente después de la acidificación. Ciertamente, el compuesto de titanato y/o circonato se incorpora menos en el esqueleto de silicato modificado con silano o con siloxano cuanto más tarde se le agrega; por lo tanto, la incorporación es mínima cuando se agrega el compuesto de titanato y/o circonato solamente después de la acidificación del compuesto de silicato modificado con silano o con siloxano, especialmente si en ese momento la hidrólisis o condensación se han completado ya en su mayor parte. Sin embargo, incluso con la adición tardía de titanatos o circonatos o de mezclas de titanatos y/o circonatos, se puede apreciar una mejora del efecto anticorrosivo. A menudo, el titanato y/o el circonato están en forma de nanopartículas.

40  
45  
50

Si se añade el compuesto de titanato y/o circonato al silicato al mismo tiempo que el silano o el siloxano, también es posible que se origine un enlace covalente entre el compuesto de titanato y/o circonato y el silicato, comparable al enlace covalente entre el silano o el siloxano y el silicato. También es posible un enlace covalente a grupos silicato o siloxano unidos al silicato. De este modo, el polímero resultante presenta preferiblemente en sus cadenas laterales, en representación simplificada, los elementos estructurales "vidrio soluble-Si-O-Ti-R" o "vidrio soluble-Si-O-Zr-R", en donde las mismas letras tienen el mismo significado que se ha indicado más arriba y donde Ti representa titanio y Zr representa circonio.

55

Son titanatos y circonatos particularmente adecuados monoalquiltrialcoxititanatos, dialquildialcoxititanatos, trialquilmmonoalcoxititanatos y tetraalcoxititanatos, tales como, p. ej., titanato de tetra-n-butilo, triisostearioilisopropóxido de titanio, titanato de isopropiltrioléilo, titanato de isopropildimetacrilisostearioilo,

60

tris(dodecylbencenosulfonato)isopropóxido de titanio, tris(dioctilfosfato)isopropóxido de titanio, trimetacrilatometoxietoxietóxido de titanio, tris(acrilato-O)(propan-2-olato)titanio, bis[2-[(2-aminoetil)amino-kN]-etanolato-kO][2-[(2-aminoetil)amino]-etanolato-kO](2-propanolato)titanio, bis(dioctilfosfato-O''[etano-1,2-diolato(2-)-O,O']titanio, así como titanato de di(dioctilpirofosfato)etileno. Para preparar la composición pasivante también se pueden añadir compuestos de titanio y/o de circonio en forma de complejos o sales.

Para ello, preferiblemente se mezclan a temperatura ambiente con el silano o el siloxano el compuesto de titanio, el compuesto de circonio o mezclas de titanio, de circonio o de compuestos de titanato y de circonio. En este caso, la proporción de los compuestos de titanio y/o de circonio, incluidos los titanatos y/o circonatos, que se usan en cada caso individualmente o en mezcla, referida a la cantidad total de silano o siloxano y de compuestos de titanio y de circonio, se sitúa entre 0,01% en peso y 50% por peso. Posteriormente, esta mezcla (típicamente: silano/siloxano, titanatos, circonatos) se incorpora gota a gota, con agitación, en polisilicato de litio u otro silicato o una mezcla de silicatos, se continúa agitando durante algún tiempo y luego se acidifica. Como alternativa, la adición del compuesto de titanio o de circonio, típicamente: el titanato, el circonato o la mezcla de estos aditivos, se puede llevar a cabo después de la acidificación, a temperatura ambiente. En este caso también se añade gota a gota, con agitación, y luego se continúa agitando durante 1 hasta 24 horas más.

La preparación de la segunda composición pasivante con mezclas de silanos o de siloxanos y titanatos y/o circonatos, pero también con mezclas de silicatos, puede servir, entre otras cosas, para ajustar la densidad de reticulación de la capa de pasivación que se produce sobre el sustrato metálico. La densidad de reticulación de la capa de pasivación y su tenacidad, que puede verse influenciada, p. ej., por el contenido de sólidos de la composición pasivante, influye sobre las propiedades frente a la corrosión de la pasivación aplicada sobre el sustrato metálico y seca. Una película más reticulada puede ofrecer una buena protección anticorrosiva incluso con un grosor de película más pequeño.

Además, se puede prever que la composición que comprende silicatos modificados con silano y/o siloxano contenga aditivos que mejoren, p. ej., la estabilidad durante el almacenamiento, las propiedades de elaboración o el efecto anticorrosivo del revestimiento aplicado.

Estos aditivos se pueden añadir tanto durante la hidrólisis alcalina como también durante o después de la acidificación opcional. Se prefiere especialmente la adición de aditivos después de la acidificación. Son aditivos típicos catalizadores, agentes humectantes, inhibidores de la corrosión, estabilizantes y antiespumantes. A continuación se explican con más detalle aditivos individuales en cuanto a su efecto en la composición:

Ventajosamente, en la composición pasivante ácida acuosa se emplean como inhibidores de la corrosión compuestos metal-oxígeno de los metales estroncio, molibdeno, vanadio, titanio, circonio, manganeso y/o wolframio. Preferiblemente, en la composición ácida acuosa se emplean uno o varios de los compuestos enumerados a continuación: sales u óxidos de los metales antes mencionados, vanadatos, molibdatos, titanatos, circonatos, manganatos, sales y óxidos de estroncio, y sus policondensados, en particular ortovanadato de potasio, metavanadato de potasio, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio, wolframato de sodio, parawolframato de sodio, sulfato de vanadilo y pentóxido de vanadio, así como molibdato de sodio y molibdato de potasio.

Asimismo, se puede prever el uso de sustancias tensioactivas. A este respecto, ha resultado ventajoso que se empleen como sustancias tensioactivas un ácido fosfónico o una mezcla de ácidos fosfónicos. De manera particularmente preferida se emplean ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo ácido (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido hexametildiaminotetrametilenfosfónico, ácido hidroxietilaminodimetilenfosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,3-tricarboxílico, ácido bishexametilentriaminopentametilenfosfónico o ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, o sus mezclas.

También se ha revelado ventajoso el empleo de sales del ácido fosfónico. Son particularmente adecuados los fosfonatos enumerados a continuación, en cada caso de manera individual o también en mezcla: (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfonato de tetrasodio, (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfonato de trisodio, etilendiaminotetrametilenfosfonato de pentasodio o dietilentriaminopentametilenfosfonato de heptasodio. En la composición pasivante acuosa ácida estas sales se disocian, de modo que los fosfonatos quedan disponibles como sustancias tensioactivas. Ventajosamente, los ácidos fosfónicos y sus derivados también pueden emplearse junto con compuestos de vanadio y de wolframio en composiciones acuosas ácidas. En este caso ha resultado ventajoso el uso de ácido fosfónico o de fosfonatos como sustancias tensioactivas.

La adición de fosfonatos permite una acidificación más rápida o una acidificación con menor empleo de ácido. En particular, una combinación de fosfonatos y ácido fosfórico ha demostrado ser adecuada para preparar composiciones pasivantes con buenas propiedades frente a la corrosión.

La composición conforme a la invención, o el procedimiento conforme a la invención, también son adecuados



para uso en un sistema de revestimiento, en particular un sistema de revestimiento de color oscuro, que comprenda una capa de pasivación o un sistema de pasivación, cada uno como se ha descrito en lo que antecede, y al menos una capa de barniz.

5 La capa de pasivación, en particular de color oscuro, descrita en lo que antecede no solo mejora la protección anticorrosiva del sustrato, sino que también procura una adhesión mejorada de la capa de barniz aplicada por electroinmersión y asimismo una capa de barniz regular y de grosor uniforme. Si la capa de barniz se aplica sobre el sustrato por medio de barnizado por electroinmersión, en particular barnizado catódico por inmersión, se prefiere que solo se aplique sobre el sustrato la capa de pasivación de color oscuro o negra antes descrita, y no el sistema de pasivación.

10 Sin embargo, se prefiere el sistema de pasivación en los casos en que la capa de barniz no se aplica sobre el sustrato mediante barnizado por electroinmersión, en particular barnizado catódico por inmersión, ya que ello permite una protección anticorrosiva significativamente aún más mejorada y asimismo una protección de la capa de pasivación negra contra cargas mecánicas.

15 En relación con esto, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la capa de barniz se ha depositado mediante barnizado por electroinmersión, en particular barnizado catódico por inmersión (KTL), sobre la capa de pasivación.

A continuación se explica de una manera no limitante el objeto de la presente invención por medio de las representaciones de las Figuras, así como los ejemplos de realización, a través de formas de realización preferidas.

20 La Figura 1 muestra una representación esquemática de un sistema 1 de revestimiento que se puede obtener con la composición conforme a la invención o con el procedimiento conforme a la invención, que está aplicado sobre un sustrato metálico cincado 2, en particular una chapa de acero cincada.

25 El sistema 1 de revestimiento presenta una capa 3 de pasivación, que está aplicada directamente sobre el sustrato cincado 2. La capa 3 de pasivación está conformada preferiblemente en forma de una pasivación negra, y protege el sustrato metálico cincado 2 contra la corrosión, en particular contra la formación de herrumbre blanca. Además, la capa 3 de pasivación presenta excelentes propiedades promotoras de adhesión.

30 Sobre la capa 3 de pasivación está aplicada una capa cubriente 4, que se ha aplicado sobre la capa 3 de pasivación preferiblemente en forma de un revestimiento mediante barnizado catódico por inmersión (revestimiento KTL).

### Ejemplos de realización

1. Pasivación negra con capa de barniz aplicada mediante barnizado catódico por inmersión.

35 Para investigar la eficacia de la pasivación negra que se puede obtener según la invención, se realizan experimentos con chapas de acero cincadas galvánicamente de manera alcalina y de manera ácida que, o bien están solamente cincadas, o bien están además opcionalmente fosfatadas o pasivadas con pasivación negra conforme a la invención.

El cincado de las chapas de acero y la pasivación negra o el fosfatado eventualmente posteriores de las superficies cincadas se llevan a cabo en una secuencia de procesos. Antes del cincado, se desengrasan las chapas de acero y se limpian para posibilitar una buena adhesión de la capa de cinc a las chapas de acero.

40 Tanto el cincado galvánico ácido como el alcalino se llevan a cabo con densidades de corriente de 1,5 A/dm<sup>2</sup>.

Eventualmente, después del cincado galvánico se pasivan las chapas de acero, ya sea mediante una pasivación negra que se puede obtener según la invención, o por fosfatado con Gardobond® 26SW42OC.

Para la pasivación negra que se puede obtener según la invención, se preparan composiciones pasivantes conformes a la invención que tienen los componentes indicados en la Tabla 1, en forma de un concentrado.

45

## ES 2 765 816 T3

Tabla 1: Composiciones pasivantes conformes a la invención

Componente	Unidad	Composición				
		1	2	3	4	5
Agua desmineralizada	g	943,6	951,1	949,0	957,2	948,2
Etanol	g	5,0	1,5	0	0	0
Nitrato de hierro(III)	g	0	5,2	25,3	0	27,8
Cloruro de hierro(III)	g	27,5	0	0	2	0
Bromuro de hierro(III)	g	0	0	5	0	0
Sulfato de hierro(III)	g	0	25,1	0	20,1	0
Ácido fosfórico al 85%	g	15	5,3	8,1	5,2	16,5
Ácido fosfónico al 97%	g	1,5	0	5	0	0
Ácido etidróico al 60%	g	0	5,2	0	7,3	0
Ácido L-ascórbico	g	3,0	1,5	1,5	2,5	2,9
Nitrato de cromo	g	2,0	1,0	5,0	4,0	3,1
Sulfato de cromo	g	1,0	0	0	0	0
Cloruro de cromo	g	0	2,0	0	0	0
Sulfato de vanadilo	g	0	1,2	0	0	1,0
Metavanadato de potasio	g	1,0	0	0	1	0
Nitrato de cerio hexahidrato	g	0	0,4	0,7	0	0,5
Sulfato de cerio	g	0,4	0	0	0	0
Ortomolibdato de amonio	g	0	0	0,4	0	0
Wolframato de sodio	g	0	0,5	0	0,7	0

Tabla 1: Composiciones pasivantes conformes a la invención (continuación)

Descripción	Unidad	Composición				
		6	7	8	9	10
Agua desmineralizada	g	947,7	952,3	952,5	951,5	954,59
Etanol	g	3,0	5,0	1,0	0	0
Nitrato de hierro(III)	g	30,0	0	0	29,5	5,5
Cloruro de hierro(III)	g	0	0	5,5	0	4,5
Bromuro de hierro(III)	g	0	20,3	0	0	0
Sulfato de hierro(III)	g	0	0	20,2	0	15,5
Ácido fosfórico al 85%	g	12,0	15,0	13,0	9,5	10,9
Ácido fosfónico al 97%	g	0	0	0	2,5	1,7
Ácido etidróico al 60%	g	0	0,5	1,0	0	0
Ácido L-ascórbico	g	1,7	1,5	1,9	2,8	2,3
Nitrato de cromo	g	2,9	2,5	0	1,5	1,7

ES 2 765 816 T3

Sulfato de cromo	g	0	2,5	1,5	1,5	0
Cloruro de cromo	g	2,0	0	1,5	0	2,0
Sulfato de vanadilo	g	0	0	0,5	1,0	0,5
Metavanadato de potasio	g	0	0	1,0	0	0,5
Nitrato de cerio hexahidrato	g	0,6	0	0	0	0,3
Sulfato de cerio	g	0,1	0,4	0	0,2	0
Ortomolibdato de amonio	g	0	0	0	0	0,01
Wolframato de sodio	g	0	0	0,4	0	0

Tabla 1: Composiciones pasivantes conformes a la invención (continuación)

Descripción	Unidad	Composición			
		11	12	13	14
Agua desmineralizada	g	953,4	947,1	958,9	949,0
Etanol	g	0	2,0	0	5,0
Nitrato de hierro(III)	g	21,3	10,0	0	0
Cloruro de hierro(III)	g	0	10,0	0	0
Bromuro de hierro(III)	g	0	3,5	0	0
Sulfato de hierro(III)	g	2,2	3,5	23,5	28,5
Ácido fosfórico al 85%	g	12,0	14,0	5,5	6,6
Ácido fosfónico al 97%	g	1,5	3,0	1,0	1,5
Ácido etidrónico al 60%	g	0	0	3,1	2,9
Ácido L-ascórbico	g	1,2	2,2	3,0	1,6
Nitrato de cromo	g	4,0	2,8	3,5	1,8
Sulfato de cromo	g	3,0	0	0	0
Cloruro de cromo	g	0	1,2	0,5	0,5
Sulfato de vanadilo	g	0	0	0,5	0,5
Metavanadato de potasio	g	1,0	0	0	1,5
Nitrato de cerio hexahidrato	g	0,4	0,7	0	0
Sulfato de cerio	g	0	0	0,5	0,6
Ortomolibdato de amonio	g	0	0	0	0
Wolframato de sodio	g	0	0	0	0

5 Antes del uso, las composiciones que se reproducen en la Tabla 1 se diluyen al 10% de la concentración original mediante la adición de 9 partes en peso de agua. Con estas composiciones pasivantes diluidas se pasiva después, con pasivación negra, una parte de las chapas de acero.

La secuencia exacta de procesos y las condiciones respectivas se representan en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Secuencia de procesos del cincado galvánico y la pasivación

Paso del procedimiento		Duración	Temperatura
N.º	Descripción		
1	Desengrasado alcalino en caliente	15 min	65 °C
2	Enjuague	30 s	temperatura ambiente (t. a.)
3	Enjuague	30 s	t. a.
4	Ataque con HCl	10 s	t. a.
5	Enjuague	30 s	t. a.
6	Enjuague	30 s	t. a.
7	Desengrasado electrolítico	4 min	t. a.
8	Enjuague	30 s	t. a.
9	Enjuague	30 s	t. a.
10	Decapado con ácido clorhídrico al 0,3%	30 s	t. a.
11	Cincado ácido o cincado alcalino	30 min	40 °C (ácido) t. a. (alcalino)
12	Enjuague	30 s	t. a.
13	Enjuague	30 s	t. a.
14	Clareado con ácido nítrico al 1%	30 s	t. a.
15	Enjuague	30 s	t. a.
16	Pasivación / fosfatado	60 s	t. a.
17	Enjuague	30 s	t. a.
18	Enjuague	30 s	t. a.
19	Enjuague	30 s	t. a.

5 Las chapas de acero cincadas y eventualmente pasivadas se someten luego a un barnizado catódico por inmersión con un barniz negro. El grosor de capa se sitúa en aproximadamente 11 µm. En la Tabla 3 se reproducen las condiciones exactas de deposición, en particular los tiempos de deposición y las tensiones aplicadas, así como los grosores de capa. Una vez terminada la deposición, se hornean los barnices a 175 °C durante 20 minutos.

Tabla 3: Parámetros de deposición y grosores de capa de los barnizados por inmersión

Sustrato	Parámetros de deposición / grosor de capa
Cincado alcalino (comparación)	31 °C, 160 V, 30 s / 10-11 µm
Cincado ácido (comparación)	31 °C, 160 V, 30 s / 10-12 µm
Cincado alcalino + pasivación negra (invención)	31 °C, 160 V, 60 s / 10-11 µm
Cincado ácido + pasivación negra (invención)	31 °C, 160 V, 60 s / 10-11 µm
Cincado alcalino + fosfatado <sup>1</sup> (comparación)	31 °C, 160 V, 60 s / 10-11 µm
Cincado ácido + fosfatado <sup>1</sup> (comparación)	31 °C, 240 V, 60 s / 10-11 µm
<sup>1</sup> : Gardobond® 26SW42OC	

Se someten posteriormente las chapas de acero dotadas de revestimiento KTL a una prueba de impacto de piedra. Los resultados de la prueba de impacto de piedra están representados a modo de ejemplo en las Figuras 2 a 8.

5 La Figura 2 muestra una comparación entre una chapa pasivada con pasivación negra conforme a la invención (a la izquierda), una chapa sin tratar (en el centro) y una chapa fosfatada (a la derecha), que en cada caso habían sido previamente cincadas de manera alcalina, y con revestimiento KTL negro, después de la prueba de impacto de piedra. Se aprecia que, en el caso de la chapa cincada de manera alcalina, sin tratar, la mayoría de los desconchones y zonas con brillo metálico son visibles por que la capa de cinc ha quedado al descubierto.

10 La chapa (a la derecha) cincada de manera alcalina que tiene una capa de pasivación y promotora de adhesión en forma de una fosfatación, con revestimiento KTL, presenta después de la prueba de impacto de piedra, si se compara con la chapa sin tratar, desconchones significativamente menores del revestimiento KTL, lo que hay que atribuir a las propiedades promotoras de adhesión de la fosfatación. La chapa (a la izquierda) cincada de manera alcalina, pasivada con pasivación negra conforme a la invención, con revestimiento KTL, presenta después de la prueba de impacto de piedra, si se compara con la fosfatada, una imagen significativamente aún más mejorada. En particular, tanto el número de desconchones o defectos del barniz como el número de zonas con brillo metálico se han reducido todavía más, de manera significativa, en comparación con la chapa fosfatada. Esto hay que atribuirlo, por un lado, a las excelentes propiedades promotoras de adhesión de la capa de pasivación que se puede obtener según la invención, que procura una mejor adherencia del revestimiento KTL sobre el sustrato, y por otro lado, también a la pasivación negra, que cubre al menos parcialmente las zonas en las que el recubrimiento KTL se ha desconchado, de modo que resalta significativamente menos el revestimiento de cinc, que tiene brillo metálico.

25 La Figura 3 muestra una comparación entre una chapa de acero pasivada con pasivación negra conforme a la invención (a la izquierda), una chapa de acero sin tratar (en el centro) y una chapa de acero fosfatada (a la derecha), que en cada caso habían sido anteriormente cincadas de manera ácida, y con revestimiento KTL, después de la prueba de impacto de piedra.

30 También aquí se aprecian en la chapa de acero cincado que no ha sido tratada el mayor número de daños en la capa de barniz, así como de zonas con brillo metálico visible. La chapa de acero pasivada por fosfatado (a la derecha) muestra claramente menos desconchones o defectos de la capa de barniz y lugares con brillo metálico debidos a que la capa de cinc ha quedado al descubierto, lo que –como en el caso anterior de la chapa cincada de manera alcalina y fosfatada– ha de atribuirse al efecto promotor de la adhesión de la fosfatación.

35 También en lo que se refiere a las chapas de acero cincado de manera ácida, la chapa con la superficie pasivada con pasivación negra conforme a la invención muestra, con mucho, el menor número de zonas con brillo metálico. Esto está relacionado, como ya se ha indicado antes en relación con el cincado de manera alcalina, por un lado con las buenas propiedades promotoras de adhesión de la capa de pasivación que se puede obtener según la invención y, por otro lado, a la coloración oscura de la capa de pasivación que se puede obtener según la invención, que hace que los desconchones en el revestimiento KTL sean mucho menos llamativos.

45 Además, la Figura 4 muestra, con un aumento de 30 veces, un sector de la chapa de acero cincada de manera alcalina, pero por lo demás sin tratar, representada en la Figura 2, después del revestimiento KTL y de la prueba de impacto de piedra. De la imagen ampliada queda claro que cualquier defecto en el revestimiento KTL conduce a lugares con brillo metálico en la superficie, ya que el revestimiento KTL está aplicado directamente sobre la superficie cincada.

50 La Figura 5 muestra, con un aumento de 30 veces, un sector de la chapa de acero cincada de manera alcalina y fosfatada, ya representada en la Figura 2, después del revestimiento KTL y de la prueba de impacto de piedra. Se puede ver que, debido a las propiedades promotoras de adhesión de la fosfatación, se aprecian significativamente menos desconchones y, por ello, también significativamente menos lugares con brillo metálico en la superficie, si se compara con la chapa de acero cincada de manera alcalina y sin tratar, según la Figura 4.

55 La Figura 6 muestra además, con un aumento de 30 veces, la chapa de acero cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra conforme a la invención, ya representada en la Figura 2, después del revestimiento KTL y de la prueba de impacto de piedra.

La Figura 7 muestra igualmente, con un aumento de 30 veces, otro sector de la chapa de acero cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra conforme a la invención, ya representada en la Figura 2, después del revestimiento KTL y de la prueba de impacto de piedra.

De las Figuras 6 y 7 se desprende claramente que mediante la pasivación negra que se puede obtener según la invención, por un lado disminuye significativamente el número de desconchones, es decir, los defectos en el barniz, en comparación con una chapa de acero no cincada, tal como la representada en la Figura 4, y, por otro lado, incluso en los desconchones disminuye significativamente el número de lugares con brillo metálico o las zonas individuales en las que ha quedado al descubierto el cincado.

Por último, en la Figura 8 se muestra, con un aumento de 100 veces, un sector de una chapa de acero cincada de manera alcalina y pasivada con pasivación negra conforme a la invención, después del revestimiento KTL negro y la prueba de impacto de piedra. Se observa que a causa del impacto de la piedra se ha desprendido una parte del revestimiento KTL y son reconocibles la capa de pasivación subyacente y la capa de cinc. Se puede apreciar claramente que solamente una parte muy pequeña de la zona en la que se ha desprendido el revestimiento KTL presenta brillo metálico por haber quedado al descubierto el revestimiento de cinc. La mayor parte, con mucho, de la zona desconchada queda cubierta por la pasivación negra, por lo que el deterioro del revestimiento KTL es mucho menos llamativo a la vista.

Por lo tanto, a partir de las representaciones de las Figuras, es obvio que la pasivación negra que se puede obtener según la invención conduce, por un lado, a una adhesión mejorada del revestimiento KTL y, por otro lado, disimula eficazmente defectos en el revestimiento KTL.

## 2. Sistema de pasivación de varias capas

A continuación, se demuestra el efecto de protección anticorrosiva del sistema de pasivación que se puede obtener según la invención, consistente en una pasivación negra y, aplicada sobre ella, una pasivación a base de un silicato modificado con silano.

Se aplica la pasivación negra sobre una chapa de acero tal como se ha expuesto más arriba en el apartado 1, empleando para la pasivación negra la Composición 6 de acuerdo con la Tabla 1.

Cuando se ha secado y endurecido la pasivación negra, se aplica sobre la pasivación negra otra composición pasivante a base de una solución acuosa de un silicato modificado con silano. La solución pasivante acuosa que se utiliza, a base de un silicato modificado con silano, está reproducida en la Tabla 4 como Composición 15.

Tabla 4: Solución de pasivación que contiene silicato modificado con silano

Composición	15
Componente	% en peso
N-[3-(Trimetoxisilil)propil]etilendiamina	20
Viniltrimetoxisilano	1
Polisilicato de litio (al 23%)	10
Ácido fosfónico (al 15%)	1,5
Agua	67,5

Para preparar la solución pasivante que contiene el silano modificado con silano, se dispone previamente polisilicato de litio en agua, con lo que se origina un valor de pH fuertemente básico. Luego se añaden los silanos gota a gota, con agitación y en el transcurso de 3 horas, y después de finalizada la adición se continúa agitando durante 3 horas más.

El alcohol liberado en la hidrólisis se elimina por destilación, de manera que el hidrolizado presenta un contenido de alcohol inferior a 0,3% en peso.

A continuación, se añade gota a gota el ácido fosfórico, en el transcurso de un período 3 horas, hasta que se alcanza un valor de pH de 3, y se agita durante 3 horas más.

La composición pasivante así preparada se aplica con rasqueta, con un grosor de capa de 100 µm, sobre la pasivación negra, y se seca a temperatura ambiente la composición pasivante.

Se somete la chapa de acero pasivada a una prueba de niebla salina conforme a la norma DIN EN ISO 9227. En la Tabla 5 siguiente se exponen los resultados de la prueba de niebla salina. Sirven como referencia, chapas de acero revestidas con pasivación negra que se pueden obtener según la invención en condiciones comparables.

Tabla 5: Comparación de la resistencia frente a la corrosión del sistema de pasivación de varias capas que se puede obtener según la invención y una capa de pasivación que se puede obtener según la invención

Cincado	Pasivación negra		Pasivación con silano-silicato	Primera H. B. <sup>1</sup> [h]	Primera H. R. <sup>2</sup> [h]
	Composición n.º	Concentración [% en peso]	Composición n.º		
ácido	6	100	-	4	144
ácido	6	100	15	48	336
ácido	6	50	-	2	144
ácido	6	50	15	48	336
ácido	6	10	-	4	168
ácido	6	10	15	24	336
alcalino	6	10	-	4	72
alcalino	6	10	15	24	168
<sup>1</sup> : Herrumbre blanca <sup>2</sup> : Herrumbre roja					

5 La Tabla 5 muestra que el sistema de pasivación que se puede obtener según la invención, en comparación con la pasivación negra que se puede obtener según la invención, presenta una protección anticorrosiva significativamente aún más mejorada. Así, en la prueba de niebla salina conforme a la norma DIN EN ISO 9227 sobre chapas de acero cincado que se habían tratado con la pasivación negra conforme a la invención, la primera herrumbre blanca aparece al cabo de 2 a 4 horas, mientras que en chapas de acero cincado que han sido tratadas con el sistema de pasivación que se puede obtener según la invención, la primera herrumbre blanca se observa solo al cabo de 24 a 48 horas. También la primera herrumbre roja se forma en los sustratos revestidos con el sistema de pasivación que se puede obtener según la invención solamente después de más del doble de tiempo, en comparación con sustratos que han sido revestidos exclusivamente con la pasivación negra que se puede obtener según la invención.

15 Por lo tanto, resulta evidente de los resultados de la Tabla 5 que el sistema de pasivación que se puede obtener según la invención conduce nuevamente a una mejora significativa en la resistencia frente a la corrosión de sustratos de acero cincado.

**Lista de números de referencia:**

- 1 Sistema de revestimiento
- 2 Sustrato metálico
- 20 3 Capa de pasivación
- 4 Capa cubriente

**REIVINDICACIONES**

1. Composición para pasivar, en particular con pasivación negra, superficies cincadas o dotadas de revestimientos que contienen cinc, que comprende

(a) al menos un compuesto de hierro, en cantidades de 0,01 a 3% en peso,

5 (b) al menos un compuesto que contiene fósforo, en cantidades de 0,01 a 2% en peso, y

(c) al menos un compuesto adicional de metal de transición, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso, en cada caso referidas a la composición,

en donde

la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel o de cromo(VI),

10 la composición presenta un valor de pH inferior a 4 y

el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5<sup>o</sup>) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6<sup>o</sup>) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto de hierro es una sal.

15 3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que la sal es una sal puramente inorgánica.

4. Composición según la reivindicación 2 o 3, caracterizada por que la sal es un nitrato, un cloruro, un bromuro, un yoduro, un clorato, un fosfito, un hipofosfito, un fosfonato, un bisfosfonato, un fosfato, un pirofosfato, un carbonato o un sulfato.

20 5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene el compuesto de hierro en cantidades de 0,03 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, de manera preferida de 0,15 a 0,5% en peso, de manera particularmente preferida de 0,2 a 0,3% en peso, referidas a la composición.

25 6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto que contiene fósforo se selecciona de hipofosfitos, fosfitos, fosfatos y fosfonatos, así como sus mezclas y ácidos libres.

30 7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene el compuesto que contiene fósforo en cantidades de 0,01 a 0,7% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,5% en peso, de manera preferida de 0,10 a 0,2% en peso, de manera particularmente preferida de 0,12 a 0,15% en peso, referidas a la composición.

8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición comprende el compuesto adicional de metal de transición en cantidades de 0,004 a 0,25% en peso, preferiblemente de 0,007 a 0,15% en peso, de manera preferida de 0,01 a 0,1% en peso, de manera particularmente preferida de 0,04 a 0,05% en peso, referidas a la composición.

35 9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto adicional de metal de transición comprende al menos un compuesto de un elemento del grupo del escandio, el itrio, los lantánidos o sus mezclas.

10. Procedimiento para pasivar con pasivación negra sustratos cincados (2), caracterizado por que se trata un sustrato cincado con una composición que comprende

40 (a) al menos un compuesto de hierro,

(b) al menos un compuesto que contiene fósforo y

(c) al menos un compuesto adicional de metal de transición,

en donde

la composición está exenta de compuestos de cobalto, de níquel o de cromo(VI),

45 la composición presenta un valor de pH inferior a 4 y

el compuesto adicional de metal de transición se selecciona de compuestos de metales de transición del



## ES 2 765 816 T3

grupo del escandio, el itrio, los lantánidos, el quinto (5º) grupo del sistema periódico de los elementos, el sexto (6º) grupo del sistema periódico de los elementos, y sus mezclas.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se trata el sustrato (2) con la composición durante un período de 0,1 a 300 segundos, en particular de 0,5 a 200 segundos, preferiblemente de 1 a 120 segundos, de manera preferida de 10 a 100 segundos, de manera particularmente preferida de 30 a 80 segundos, de manera muy particularmente preferida de 50 a 70 segundos.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se trata el sustrato (2) con la composición mediante inmersión, pulverización, aplicación con rasqueta o aplicación con rodillo, preferiblemente inmersión.

10

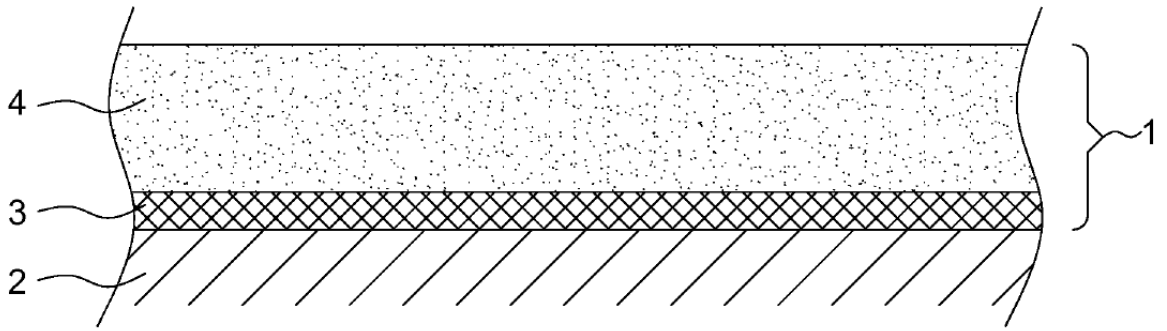


Fig. 1

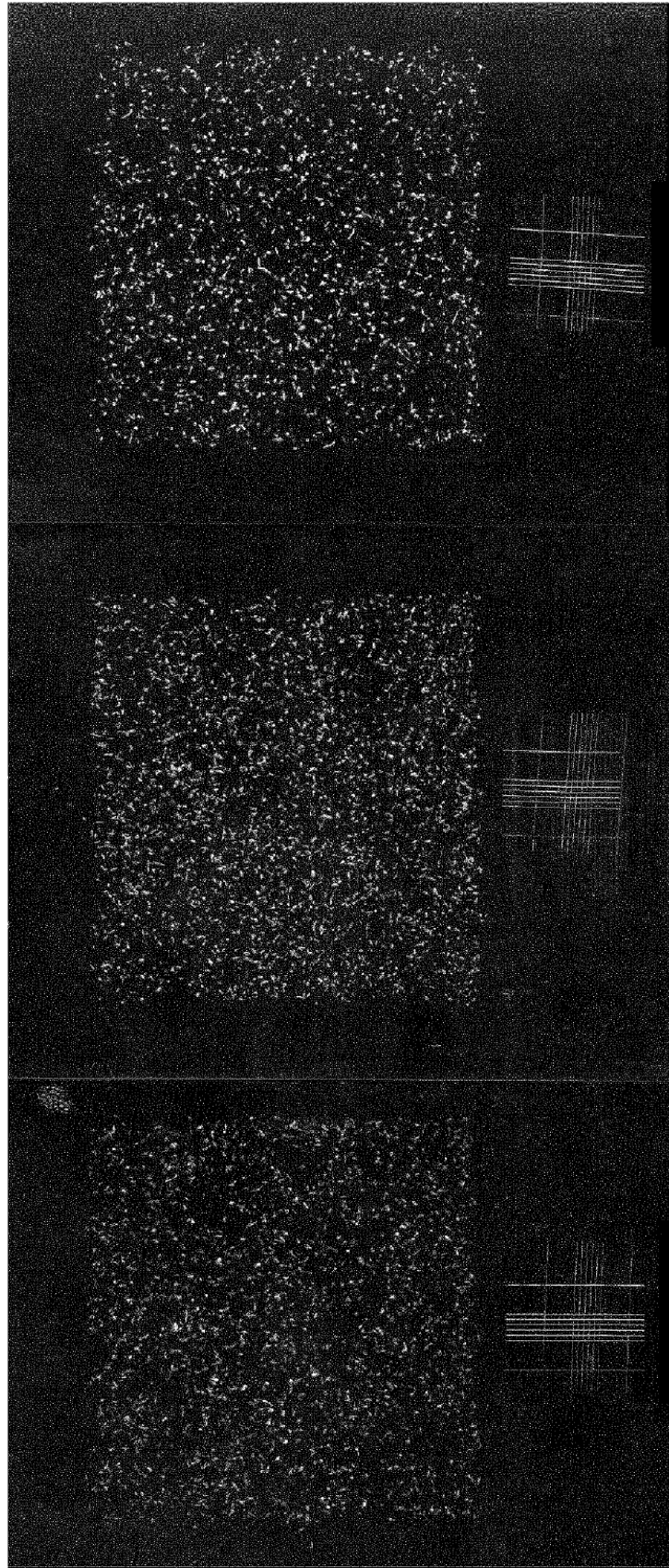


Fig. 2

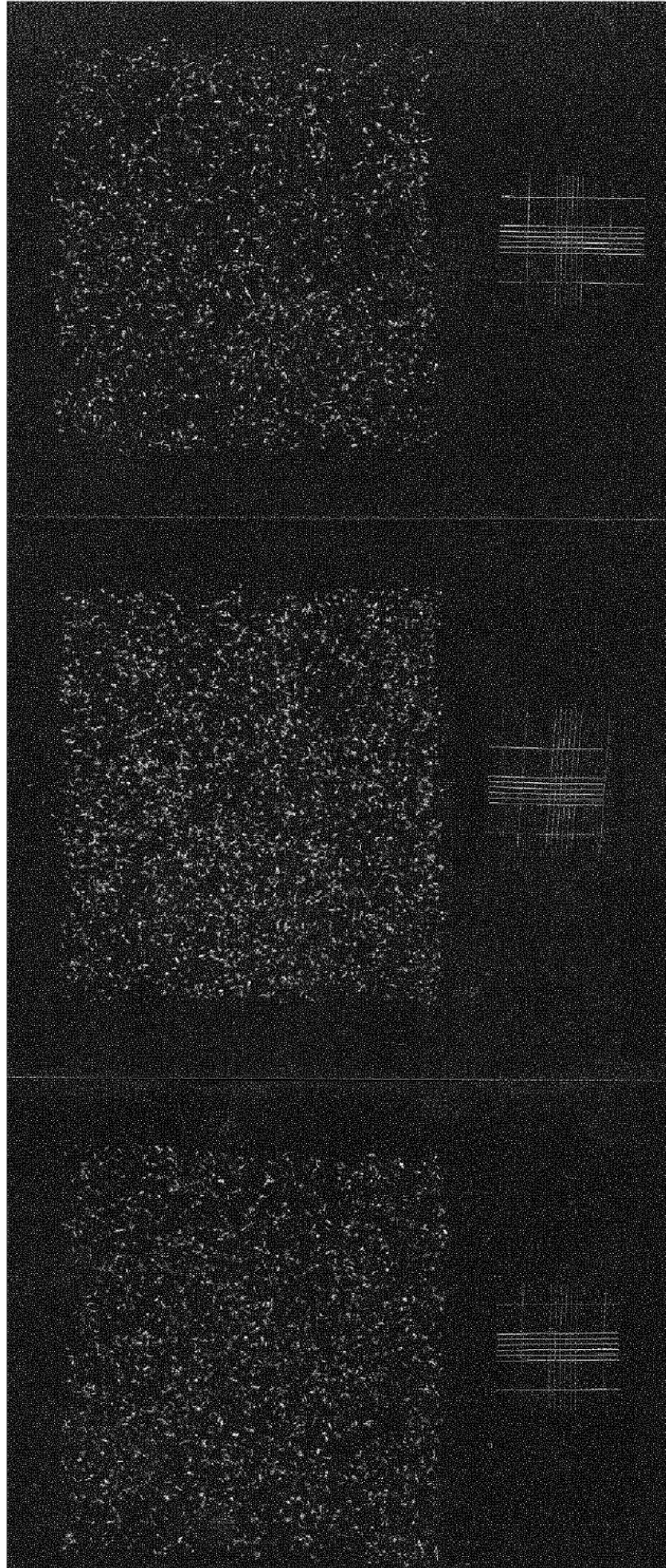


Fig. 3

Fig. 5

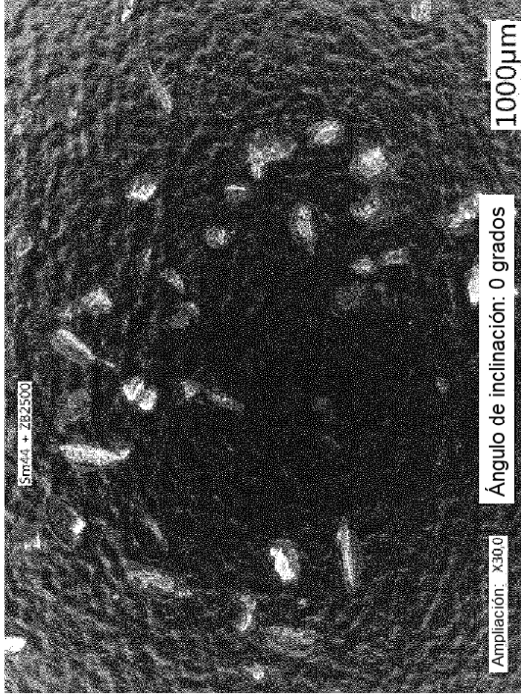


Fig. 7

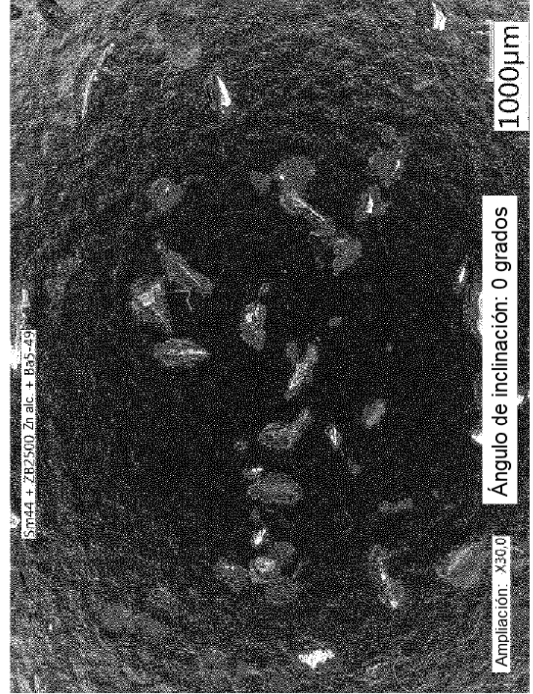


Fig. 4

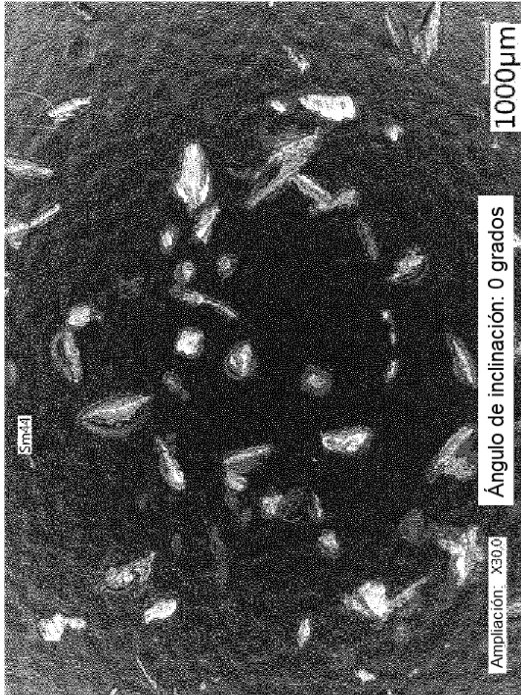


Fig. 6



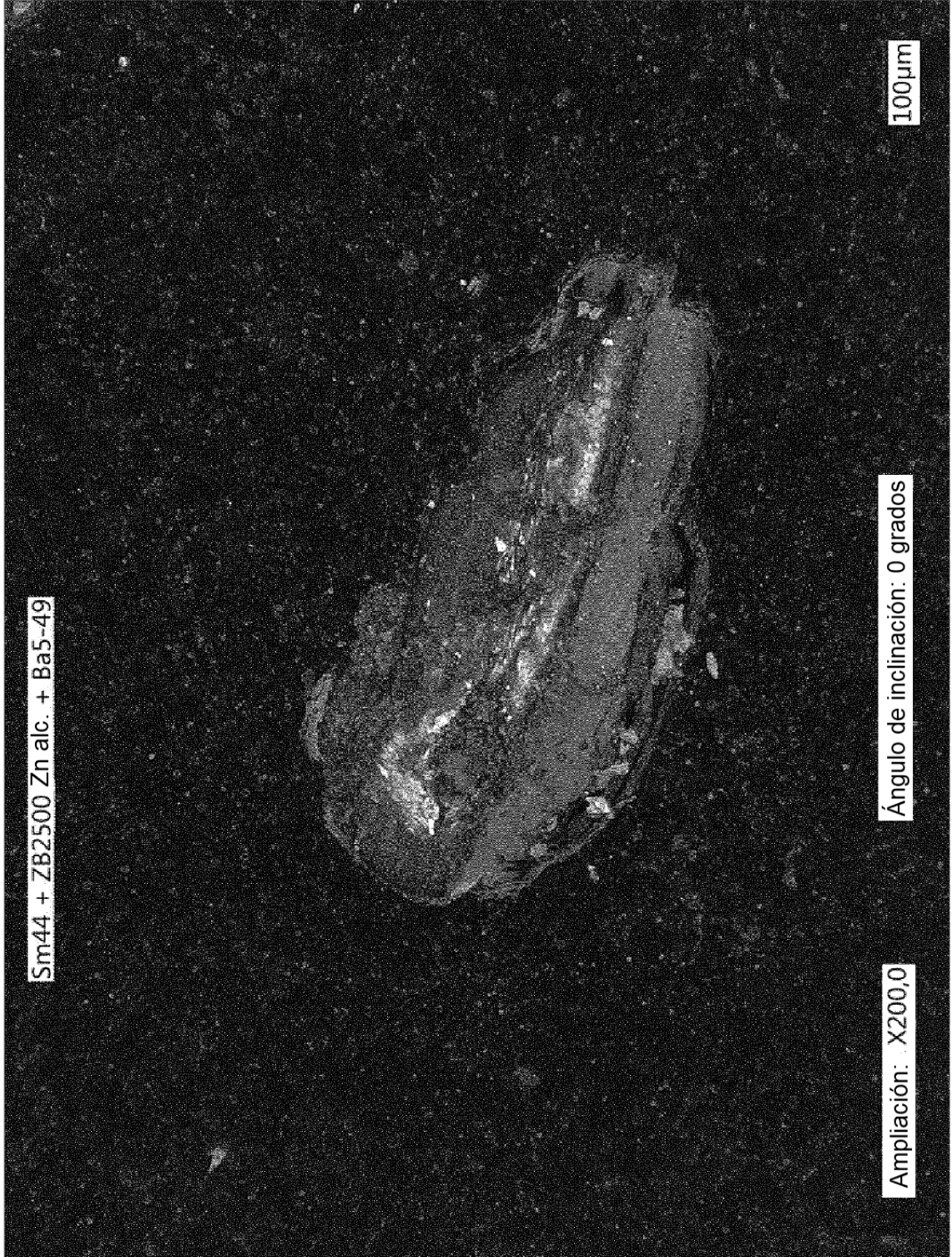


Fig. 8