

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 353**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2020 PCT/EP2020/082618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2021 WO21104976**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2020 E 20807405 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024 EP 4065749**

54 Título: **Procedimiento respetuoso con los recursos para la activación de una superficie de metal antes de una fosfatación**

30 Prioridad:

26.11.2019 EP 19211407

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

19.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POSNER, RALF;
ANGENENDT, CHRISTINA;
BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
SCHMIDT-FREYTAG, ULRIKE y
WAPNER, KRISTOF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 973 353 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento respetuoso con los recursos para la activación de una superficie de metal antes de una fosfatación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fosfatación de formación de capas de superficies de metal utilizando una solución acuosa coloidal como paso de activación, que contiene un constituyente particulado disperso, en donde el constituyente particulado, además de compuestos inorgánicos dispersos de fosfatos de cationes metálicos polivalentes, contiene compuestos orgánicos poliméricos como agentes dispersantes que están compuestos al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como en parte están compuestos por ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, en donde los compuestos orgánicos poliméricos presentan adicionalmente unidades de polioxialquileno. Los pasos de limpieza y lavado que preceden al paso de activación, así como el paso de activación en sí, pueden llevarse a cabo con el uso de agua de servicio de con ahorro de recursos sin ninguna pérdida del rendimiento de activación, en donde la solución acuosa coloidal contiene al menos 0,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.

15 La fosfatación de formación de capas es un procedimiento para la aplicación de recubrimientos cristalinos anticorrosivos sobre superficies de metal, en particular sobre materiales de los metales hierro, zinc y aluminio, que se utiliza desde hace décadas y se ha estudiado en profundidad. La fosfatación de zinc, que está especialmente bien establecida para la protección contra la corrosión, tiene lugar en un grosor de capa de unos pocos micrómetros y se basa en el decapado corrosivo del material metálico en una composición acuosa ácida que contiene iones de zinc y fosfatos. En el transcurso del decapado, se genera una capa de difusión alcalina sobre la superficie del metal, que se extiende hacia el interior de la solución y dentro de la cual se forman cristalitas escasamente solubles, que precipitan directamente en la interfaz con el material metálico y continúan creciendo allí. Para favorecer la reacción de decapado en materiales del metal aluminio así como para enmascarar el baño de aluminio venenoso, que en forma disuelta perturba la formación de capas en materiales del metal, a menudo se agregan compuestos solubles en agua que son una fuente de iones fluoruro. La fosfatación de zinc se inicia siempre con una activación de las superficies de metal del elemento constructivo que se va a fosfatar. La activación química en húmedo tiene lugar a este respecto mediante la puesta en contacto con soluciones acuosas coloidales de fosfatos

30 ("paso de activación"), que, en la medida en que se encuentran inmovilizados sobre la superficie de metal, sirven en la fosfatación posterior como germen de crecimiento para la formación del recubrimiento cristalino dentro de la capa de difusión alcalina. Dispersiones adecuadas son a este respecto composiciones acuosas coloidales, en su mayoría de neutras a alcalinas, a base de cristalitas de fosfato, que presentan solo pequeñas desviaciones cristalográficas en su estructura cristalina del tipo de capa de fosfato de zinc que se va a depositar. De este modo, el documento WO 98/39498 A1, enseña en este contexto en particular fosfatos bivalentes y trivalentes de los metales Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca y Al, prefiriéndose técnicamente que se usen fosfatos del metal zinc para la activación para una fosfatación de zinc posterior.

40 Un paso de activación basado en dispersiones de fosfatos bivalentes y trivalentes requiere un alto nivel de control del proceso para mantener el rendimiento de activación constantemente en un nivel óptimo, en particular cuando se trata una serie de elementos constructivos metálicos. Para una robustez suficiente del procedimiento, ni iones extraños introducidos por arrastre desde baños de tratamiento anteriores ni procesos de envejecimiento en la solución acuosa coloidal, pueden conducir al deterioro del rendimiento de activación. En la fosfatación subsiguiente se nota inicialmente un deterioro al aumentar el peso de las capas y finalmente conduce a la formación de capas de fosfato defectuosas o no homogéneas. Cuando el proceso se realiza de manera continua, es necesario, por lo tanto, evitar el arrastre de iones extraños, de modo que los pasos de lavado que preceden al paso de activación y el paso de activación en sí tienen que realizarse con agua desionizada o tienen que agregarse aditivos para aumentar la vida útil del baño o reducir el consumo de componentes activos coloidales hasta tal punto que la fosfatación a base de soluciones acuosas coloidales pueda realizarse de manera económica. Hasta ahora siempre ha sido necesario añadir aditivos y, en el caso de la activación con fosfatos particulados, comprende habitualmente la adición de fosfatos condensados para la estabilización de coloides y, adicional o alternativamente, el uso de otros agentes complejantes para enmascarar la dureza del agua o iones metálicos polivalentes arrastrados de etapas anteriores de limpieza y lavado precedentes, para contrarrestar una formación acelerada de aglomerados coloidales y, por lo tanto, la sedimentación de las especies del baño coloidalmente dispersas. La dosificación de fosfatos condensados y/o agentes complejantes requiere un control analítico preciso, dado que hay que mantener una cantidad mínima crítica para el proceso y un límite superior específico de la instalación, que tiene un efecto negativo en el rendimiento de la activación si se supera o no se alcanza.

60 El documento EP1566466 A1 describe un procedimiento adicional para el pretratamiento anticorrosión, en donde el pretratamiento presenta compuestos poliméricos, orgánicos, que contienen unidades de ácido maleico y de estireno.

65 Por tanto, existe la necesidad de hacer más eficiente el paso de activación de una línea de pretratamiento para la fosfatación, en particular para la fosfatación de zinc, destinada a ser realizada a base de soluciones acuosas coloidales de fosfatos, en cuanto a su propiedad de activar superficies de metal para la fosfatación, y hacer dicha etapa más robusta en cuanto a proceso. Esto se refiere en primer lugar a la capacidad de la solución acuosa coloidal de provocar una activación de las superficies de metal que se van a fosfatar tanto de la manera más uniforme como completa

posible, utilizando una cantidad de material relativamente baja, y con ello conseguir la formación de recubrimientos homogéneos, finamente cristalinos en el paso de fosfatación, de modo que se consigue una alta resistencia a la transferencia de carga eléctrica y, por lo tanto, un buen agarre correspondiente de la laca en el lacado por electroinmersión posterior, además de una excelente propiedades de adherencia de la laca. Además, para el aspecto de robustez mejorada de un procedimiento de este tipo, es necesario asegurar que haya una mayor tolerancia a los iones extraños arrastrados y acumulados y una alta estabilidad con respecto a la naturaleza estructural y química del constituyente coloidal. Todo ello con el fin de establecer una línea de pretratamiento para la fosfatación, en particular para la fosfatación de zinc, que se pueda realizar en un funcionamiento continuo y con bajo coste técnico de procedimiento.

Sorprendentemente, este perfil de objetivos complejo se resuelve mediante el uso de un agente dispersante polimérico específico para estabilizar el constituyente coloidal de un paso de activación basado en fosfatos particulados. Debido a la estabilización extremadamente eficiente del constituyente particulado que provoca la activación, el agente dispersante especial garantiza que incluso proporciones relativamente bajas de coloides puedan producir recubrimientos de fosfato cerrados homogéneos, sin que se observe una caída significativa en el rendimiento de activación después que se ha alcanzado el estado estacionario de una línea de pretratamiento, con una proporción coloidal mantenida y constante. El uso del agente dispersante específico permite por lo tanto prescindir completamente de la adición de fosfatos condensados, y por lo tanto puede reducirse claramente la complejidad técnica de procedimiento al llevar a cabo un procedimiento para la fosfatación en el funcionamiento continuo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento anticorrosión de un material metálico seleccionado de zinc, hierro o aluminio o de un elemento constructivo que está compuesto al menos en parte por materiales metálicos de este tipo, en el que el material metálico o el elemento constructivo, en etapas de procedimiento sucesivas, se somete en primer lugar a una activación (i) y a continuación a una fosfatación (ii), en particular una fosfatación de zinc, en donde la activación en la etapa de procedimiento (i) tiene lugar poniendo en contacto el material metálico o el elemento constructivo con una solución acuosa coloidal que contiene, en el constituyente particulado disperso (a) de la solución,

(a1) al menos un compuesto inorgánico particulado que está compuesto por fosfatos de cationes metálicos polivalentes seleccionados al menos en parte de hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita, y

(a2) al menos un compuesto orgánico polimérico que está compuesto al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como compuesto al menos en parte por ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, en donde el compuesto orgánico polimérico presenta adicionalmente unidades de polioxialquileno,

en donde la solución acuosa coloidal contiene al menos 0,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.

El constituyente particulado disperso (a) de la solución acuosa coloidal en la activación (i) del procedimiento de acuerdo con la invención es la proporción de sólido que permanece después del secado del retenido de una ultrafiltración de un volumen parcial definido de la dispersión acuosa con un límite de exclusión nominal de 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off). La ultrafiltración se lleva a cabo con alimentación de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) hasta que en el filtrado se mide una conductividad por debajo de $10 \mu\text{Scm}^{-1}$.

En el marco de la presente invención, un compuesto orgánico es polimérico cuando su masa molar promedio en peso es superior a 500 g/mol. La masa molar se determina a este respecto a través de las curvas de distribución de la masa molar de una muestra de la magnitud de referencia respectiva, establecida experimentalmente con cromatografía de exclusión molecular con detector de índice de refracción dependiente de la concentración a 30 °C y calibrada frente a patrones de polietilenglicol. La evaluación de los valores medios de masa molar tiene lugar con ayuda de un ordenador según el método de la tira con una curva de calibración de tercer orden. Polimetacrilato hidroxilado es adecuado como material de columna, así como una solución acuosa de 0,2 mol/l de cloruro de sodio, 0,02 mol/l de hidróxido de sodio y 6,5 mmol/l de hidróxido de amonio es adecuada como eluyente.

La alta tolerancia del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a iones extraños arrastrados también hace posible que los pasos de limpieza previos a los pasos de activación, pasos de lavado y también el paso de activación en sí pueda realizarse con agua de servicio en lugar de agua desionizada. De esta manera, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de una manera especialmente respetuosa con los recursos. Por lo tanto, se prefiere de acuerdo con la invención que la solución acuosa coloidal en la activación contenga al menos 1,0 mmol/l, de manera especialmente preferente al menos 1,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.

Esta ventaja frente a los baños de activación convencionales es especialmente evidente cuando se fosfatan elementos constructivos en serie, es decir, durante el funcionamiento continuo de una línea de pretratamiento para la fosfatación. En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se trata en serie una pluralidad de elementos constructivos concretos, que se componen al menos en parte de zinc, hierro o aluminio. El pretratamiento en serie es cuando la pluralidad de elementos constructivos se pone en contacto con la solución acuosa coloidal ubicada en el tanque del sistema del paso de activación, en donde los elementos constructivos individuales se ponen

en contacto uno tras otro y por lo tanto en diferentes momentos, y los elementos constructivos se alimentan a continuación a la fosfatación. A este respecto, el tanque del sistema es el recipiente en el que se encuentra la solución acuosa coloidal con el fin de la activación para la fosfatación en serie.

5 Si la tolerancia del procedimiento de acuerdo con la invención alcanza los límites específicos de la instalación en cada caso con fuerzas iónicas excepcionalmente altas, por ejemplo, alta dureza permanente del agua y al mismo tiempo una alta proporción de iones extraños arrastrados de anteriores pasos de limpieza, pueden agregarse agentes complejantes orgánicos para enmascarar los iones extraños a fin de mantener una larga vida útil del baño. En este caso, debe valorarse si la ventaja económica de poder realizar el paso de activación y, dado el caso, etapas previas de limpieza y el lavado con agua de servicio, no se ve obstaculizada por la adición de complejantes orgánicos y su seguimiento técnico en el tanque del sistema del paso de activación. Agentes complejantes orgánicos adecuados que se prefieren en este contexto se seleccionan de ácidos α -hidroxicarboxílicos, que a su vez se seleccionan preferentemente de ácido glucónico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido láctico, de manera muy especialmente preferente ácido glucónico, y/o ácidos organofosfónicos, que a su vez se seleccionan preferentemente de ácido etidrónico, ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico) y/o ácido hidroxifosfonoacético, de manera especialmente preferente de ácido etidrónico.

20 Para mantener un rendimiento de activación estable, los agentes complejantes orgánicos solo deben agregarse en tal medida que la cantidad de los mismos en la solución acuosa coloidal sea preferentemente no más del doble, de manera especialmente preferente no más de 1,5 veces, la cantidad de iones de metal alcalinotérreo, y de manera muy especialmente preferente no es más que equimolar con respecto a la cantidad de iones de metal alcalinotérreo.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la fosfatación puede llevarse a cabo de manera estable, es decir, en gran medida sin la adición de agentes complejantes, hasta una dureza del agua correspondiente a 10 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo en el paso de activación. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución acuosa coloidal contiene por lo tanto preferentemente no más de 10 mmol/l, de manera especialmente preferente no más de 5 mmol/l, de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.

30 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención frente los procedimientos de activación convencionales es que puede prescindirse de la adición de fosfatos condensados en el paso de activación. Los fosfatos condensados disueltos en la fase acuosa de la activación cumplen por un lado el objetivo de enmascarar la dureza permanente del agua y, por otro lado, de acuerdo con la invención el objetivo específico de estabilizar a nivel coloidal la proporción de los fosfatos hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita, en particular durante el funcionamiento continuo de una línea de pretratamiento, y así mantener dichos fosfatos permanentemente disponibles para la activación. Es notable y sorprendente para el experto en la materia que, en los procedimientos de acuerdo con la invención que se basan en un paso de activación basado en el constituyente particulado (a), se puede prescindir de la adición de fosfatos condensados.

40 En conjunto, en el marco de la presente invención, puede prescindirse por completo de la adición de fosfatos condensados, de modo que en la activación únicamente están implicadas pequeñas cantidades de fosfatos condensados que llegan al paso de activación desde pasos de limpieza anteriores que involucren el elemento constructivo que se va a pretratar, en particular cuando se trata una pluralidad de elementos constructivos en serie. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la proporción de fosfatos condensados disueltos en agua en la solución acuosa coloidal con respecto al contenido de fosfato del al menos un compuesto particulado (a1) en cada caso con respecto al elemento P se encuentra por debajo de 0,25, preferentemente por debajo de 0,20, de manera especialmente preferente por debajo de 0,15 y de manera muy especialmente preferente por debajo de 0,10.

50 Además, se prefiere en este contexto que la proporción de fosfatos condensados disueltos en agua en la solución acuosa coloidal, calculado como P, sea inferior a 20 mg/kg, preferentemente inferior a 15 mg/kg, de manera especialmente preferente inferior a 10 mg/kg, con respecto a la solución acuosa coloidal.

55 Los fosfatos condensados en el marco de la presente invención son metafosfatos y polifosfatos, preferentemente polifosfatos, de manera especialmente preferente pirofosfato. Los fosfatos condensados se encuentran preferentemente en forma de compuestos de cationes monovalentes, seleccionados preferentemente de Li, Na y/o K, de manera especialmente preferente Na y/o K.

60 La proporción de fosfatos condensados puede determinarse analíticamente a partir de la diferencia del contenido total de fosfato en el constituyente no particulado de la solución acuosa coloidal con y sin digestión oxidativa, por ejemplo mediante peroxodisulfato, cuantificándose la proporción de ortofosfato disuelto por medio de fotometría. Alternativamente, cuando se utilizan polifosfatos como fosfatos condensados, tendrá lugar una digestión enzimática con una pirofosfatasa en lugar de una digestión oxidativa. El constituyente no particulado de la solución acuosa coloidal es la proporción de sólidos de la solución acuosa coloidal en el permeado de la ultrafiltración descrita anteriormente después de que se haya secado a masa constante a 105 °C, es decir, la proporción de sólidos después de que el

constituyente particulado (a) ha sido separado por medio de ultrafiltración.

La solución acuosa coloidal en la activación (i) del procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferentemente un valor de pH alcalino, de manera especialmente preferente un valor de pH por encima de 8,0, en particular preferentemente por encima de 9,0, pero preferentemente por debajo de 11,0, pudiendo utilizarse para su ajuste compuestos que influyen en el valor de pH, tal como ácido fosfórico, solución de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o amoniaco. El "valor de pH", como se usa en el marco de la presente invención, corresponde al logaritmo decimal negativo de la actividad de iones hidronio a 20 °C y puede determinarse por medio de electrodos de vidrio sensibles al pH.

Para un buen rendimiento de activación, es necesario el uso de cationes metálicos polivalentes en forma de fosfatos que deben estar contenidos en el constituyente particulado disperso (a) para la activación en una proporción correspondientemente alta. Por consiguiente, la proporción de fosfatos, contenida en el al menos un compuesto inorgánico particulado (a1), con respecto al constituyente inorgánico particulado disperso (a) de la solución acuosa coloidal, asciende preferentemente a al menos el 25 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 35 % en peso, en particular preferentemente al menos el 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 45 % en peso. El constituyente inorgánico particulado de la solución acuosa coloidal es, a su vez, el que queda cuando el constituyente particulado (a) obtenido del secado del retenido de la ultrafiltración se piroliza en un horno de reacción suministrando un flujo de oxígeno libre de CO₂ a 900 °C sin mezcla de catalizadores u otros aditivos hasta que un sensor de infrarrojos proporcione una señal idéntica al gas portador libre de CO₂ (valor en blanco) en la salida del horno de reacción. Los fosfatos contenidos en el constituyente particulado inorgánico se determinan como contenido de fósforo mediante espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) después de la digestión ácida del mismo con una solución acuosa de HNO₃ al 10 % en peso a 25 °C durante 15 min, directamente de la digestión del ácido.

Los componentes activos de la dispersión acuosa coloidal que promueven eficazmente la formación de un recubrimiento de fosfato cerrado sobre las superficies de metal y en este sentido activan las superficies de metal están, como ya se mencionó, compuestos principalmente por fosfatos, que a su vez dan como resultado la formación de recubrimientos finamente cristalinos y, por lo tanto, se seleccionan al menos en parte de hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita, preferentemente, se seleccionan al menos en parte de hopeíta, fosfofilita y/o escolecita, de manera especialmente preferente, se seleccionan al menos en parte de hopeíta y/o fosfofilita y de manera muy especialmente preferente al menos en parte se seleccionan de hopeíta. Por lo tanto, una activación en el sentido de la presente invención se basa esencialmente en los fosfatos en forma particulada contenidos en el paso de activación. Sin tener en cuenta el agua de cristalización, las hopeítas comprenden estequiométricamente Zn₃(PO₄)₂ así como las variantes que contienen níquel y manganeso Zn₂Mn(PO₄)₃, Zn₂Ni(PO₄)₃, mientras que las fosfofilita se compone de Zn₂Fe(PO₄)₃, escolecita de Zn₂Ca(PO₄)₃ y hureaulita de Mn₃(PO₄)₂. La existencia de las fases cristalinas hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención puede demostrarse por medio de métodos de difracción de rayos X (XRD) después de la separación del constituyente particulado (a) por medio de ultrafiltración con un límite de corte nominal de 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) como se describe anteriormente y secado del retenido hasta masa constante a 105 °C.

Debido a la preferencia por la presencia de fosfatos que comprenden iones de zinc y que presentan una cierta cristalinidad, se prefiere para la formación de recubrimientos de fosfato de zinc cristalino firmemente adheridos después de haber tenido lugar la activación, cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención, en la dispersión acuosa coloidal están contenidos al menos un 20 % en peso, de manera especialmente preferente al menos un 30 % en peso, en particular preferentemente al menos un 40 % en peso de zinc en el constituyente particulado inorgánico de la solución acuosa coloidal, con respecto a la proporción de fosfato del constituyente particulado inorgánico, calculado como PO₄.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que incluso pequeñas proporciones del compuesto inorgánico particulado (a1) en la activación (i) son suficientes para lograr el rendimiento de activación completo en los materiales zinc, aluminio y hierro. Por lo tanto, se prefiere de acuerdo con la invención que la proporción del constituyente particulado disperso (a) de la solución acuosa coloidal ascienda a al menos 0,05 g/kg, preferentemente al menos 0,1 g/kg, de manera especialmente preferente al menos 0,2 g/kg, pero preferentemente no más de 10 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 2 g/kg, de manera muy especialmente preferente no más de 1 g/kg, en cada caso con respecto a la solución acuosa coloidal.

Sin embargo, una activación en el sentido de la presente invención preferentemente no se consigue por medio de soluciones coloidales de fosfatos de titanio, dado que de lo contrario no se logra de manera fiable la fosfatación de zinc de formación de capas sobre hierro, en particular acero. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la proporción de titanio en el constituyente articulado inorgánico de la solución acuosa coloidal es, por lo tanto, inferior al 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,001 % en peso, con respecto a la solución acuosa coloidal. En una forma de realización especialmente preferida, la solución acuosa coloidal de la activación (i) contiene en total menos de 10 mg/kg, de manera especialmente preferente menos de 1 mg/kg de titanio.

El paso de activación en el procedimiento de acuerdo con la invención puede caracterizarse adicionalmente por su

valor D50, por encima del cual el rendimiento de activación disminuye significativamente. El valor D50 de la solución acuosa coloidal se encuentra preferentemente por debajo de 1 μm , de manera especialmente preferente por debajo de 0,4 μm . En el marco de la presente invención, el valor D50 indica el diámetro de partícula que no es excedido por el 50% en volumen de los constituyentes particulados contenidos en la solución acuosa coloidal. De acuerdo con la norma ISO 13320:2009, el valor D50 puede determinarse a 20 °C a partir de distribuciones de tamaño de partículas acumulativas ponderadas por volumen mediante análisis de luz dispersa según la teoría de Míe inmediatamente después de que la muestra se haya tomado del paso de activación, utilizando partículas esféricas, y un índice de refracción de las partículas de dispersión de $n_D = 1,52 - i 0,1$.

En el sentido de la presente invención, los compuestos orgánicos poliméricos (a2) que se utilizan como agentes dispersantes, que presentan unidades de polioxialquileno, están compuestos al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como de ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, y provocan la estabilidad extremadamente alta de la solución acuosa coloidal en el paso de activación del procedimiento de acuerdo con la invención.

La α -olefina se selecciona a este respecto preferentemente de eteno, 1-propeno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-metil-but-1-eno y/o 3-metil-but-1-eno y de manera especialmente preferente se selecciona de isobutileno. En este sentido es evidente para el experto en la materia que los compuestos orgánicos poliméricos (a2) contienen estos monómeros como unidades estructurales en forma insaturada unidas covalentemente entre sí o a otras unidades estructurales. Los representantes comerciales adecuados son, por ejemplo, Dispex® CX 4320 (BASF SE), un copolímero de ácido maleico-isobutileno modificado con polipropilenglicol, Tego® Dispex 752 W (Evonik Industries AG), un copolímero de ácido maleico-estireno modificado con polietilenglicol, o Edaplan® 490 (Münzing Chemie GmbH), un copolímero de ácido maleico-estireno modificado con EO/PO y unidades de imidazol. En el contexto de la presente invención, se prefieren tales compuestos orgánicos poliméricos (a2) que están compuestos al menos en parte por estireno.

Los compuestos orgánicos poliméricos (a2) utilizados como agentes dispersantes presentan unidades de polioxialquileno que se componen preferentemente de 1,2-etanodiol y/o 1,2-propanodiol, de manera especialmente preferente tanto de 1,2-etanodiol como de 1,2-propanodiol, en donde la proporción de 1,2-propanodiol en la totalidad de las unidades de polioxialquileno asciende preferentemente a al menos el 15 % en peso, pero de manera especialmente preferente no supera el 40 % en peso, con respecto a la totalidad de las unidades de polioxialquileno. Además, las unidades de polioxialquileno están contenidas preferentemente en las cadenas laterales de los compuestos orgánicos poliméricos (a2). Para la dispersabilidad es ventajosa una proporción de las unidades de polioxialquileno en la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos (a2) de preferentemente al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en peso, pero preferentemente no más del 70 % en peso.

Para anclar el agente dispersante con el constituyente particulado inorgánico de la solución acuosa coloidal, que se forma al menos en parte por cationes metálicos polivalentes en forma de fosfatos seleccionados de hopeita, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita, adicionalmente los compuestos poliméricos orgánicos (a2) preferentemente contienen también unidades de N-heterociclo, que a su vez se seleccionan preferentemente de unidades de piridina, imidazol, imidazolina, morfolina, pirrol y/o pirrolidona, de manera especialmente preferente de unidades de imidazol y/o imidazolina, en particular preferentemente de unidades de imidazol. Estas unidades de N-heterociclo son en cada caso preferentemente un constituyente de las cadenas laterales del compuesto orgánico polimérico (a2) y, dentro de la cadena lateral, están unidas preferentemente de manera alifática a través de preferentemente al menos 3 átomos de carbono con la cadena principal, de manera especialmente preferente de tal manera que las unidades de polioxialquileno de los compuestos orgánicos poliméricos (a2) se encuentran cerradas con grupo terminal al menos en parte con un N-heterociclo, de modo que, en la forma de realización preferida, están presentes grupos N-heterocíclicos terminales en la cadena lateral de polioxialquileno. El enlace covalente de las unidades de N-heterociclo en las cadenas laterales del compuesto orgánico polimérico (a2), preferentemente las cadenas laterales que presentan unidades de polioxialquileno, tiene lugar a través de un átomo de nitrógeno del heterociclo. Las unidades de N-heterociclo están presentes preferentemente al menos en parte de manera cuaternizada, de manera especialmente preferente como unidades de N-heterociclo cuaternario N-alciladas.

En una forma de realización preferida, el índice de amina de los compuestos poliméricos orgánicos (a2) asciende a al menos 25 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente al menos 40 mg de KOH/g, pero preferentemente de menos de 125 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de menos de 80 mg de KOH/g, de modo que, en una forma de realización preferida, también la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente particulado (a) presenta estos índices de amina preferidos. El índice de amina se determina en cada caso pesando aproximadamente 1 g de la magnitud de referencia respectiva (compuestos poliméricos orgánicos (a2) o la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente particulado) en 100 ml de etanol, realizándose la titulación con solución de medición de HCl 0,1 N contra el indicador azul de bromofenol hasta que el color cambie a amarillo a una temperatura de la solución etanólica de 20 °C. La cantidad de solución de medición de HCl consumida en mililitros multiplicado por el factor 5,61 dividido entre la masa exacta de la pesada en gramos corresponde al índice de amina en miligramos de KOH por gramo de la magnitud de referencia respectiva.

La presencia del ácido maleico, en la medida en que es un constituyente del compuesto polimérico orgánico (a2) como

un ácido libre y no en forma de anhídrido o imida, puede conferir una mayor solubilidad en agua del agente dispersante, en particular en el intervalo alcalino. Por lo tanto, se prefiere que los compuestos orgánicos poliméricos (a2), preferentemente también la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente particulado (a), presenten un índice de acidez según DGF C-V 2 (06) (a partir de abril de 2018) de al menos 25 mg de KOH/g, pero preferentemente menos de 100 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente menos de 70 mg de KOH/g para garantizar un número suficiente de unidades de polioxialquileo. Además se prefiere cuando los compuestos orgánicos poliméricos (a2), preferentemente también la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente particulado (a), presentan un índice de hidroxilo de menos de 15 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de menos de 12 mg de KOH/g, en particular preferentemente de menos de 10 mg de KOH/g, en cada caso determinado según el método A de 01/2008:20503 de la Farmacopea Europea 9.0.

Para una dispersión suficiente de los constituyentes particulados inorgánicos en la dispersión acuosa coloidal, es suficiente cuando la proporción de los compuestos orgánicos poliméricos (a2), preferentemente la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente particulado (a), con respecto al constituyente particulado (a), asciende a al menos el 3 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 6 % en peso, pero preferentemente no supera el 15 % en peso.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento anticorrosión basado en una fosfatación con inclusión de una dispersión acuosa. Un procedimiento de acuerdo con la invención de este tipo se refiere al pretratamiento anticorrosión de un material metálico seleccionado de zinc, hierro o aluminio o de un elemento constructivo que está compuesto al menos en parte por materiales metálicos de este tipo, en el que el material metálico o el elemento constructivo, en etapas de procedimiento sucesivas, se somete en primer lugar a una activación (i) y a continuación a una fosfatación (ii), en particular un una fosfatación de zinc, en donde la activación en la etapa de procedimiento (i) tiene lugar poniendo en contacto el material metálico o el elemento constructivo con una solución acuosa coloidal que contiene, en el constituyente particulado disperso (a) de la solución, en donde la activación en la etapa de procedimiento (i) tiene lugar en contacto el material metálico o al menos un material metálico del elemento constructivo con una solución acuosa coloidal como se ha descrito anteriormente, que puede obtenerse como una dispersión acuosa diluida en un factor de 20 a 100.000, y comprende:

- con respecto a la dispersión acuosa, al menos el 5 % en peso de un constituyente particulado disperso (A), que a su vez contiene

(a1) al menos un compuesto inorgánico particulado que está compuesto por fosfatos de cationes metálicos polivalentes seleccionados al menos en parte de hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita,

(A2) al menos un compuesto orgánico polimérico que está compuesto al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como compuesto al menos en parte por ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, en donde el compuesto orgánico polimérico presenta adicionalmente unidades de polioxialquileo, así como

- dado el caso al menos un espesante (B) que se selecciona preferentemente de resinas urea-uretano, de manera especialmente preferente de resinas de urea-uretano que presentan un índice de amina inferior a 8 mg de KOH/g, preferentemente inferior a 5 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente inferior a 2 mg de KOH/g,

en donde la dilución tiene lugar con agua que contiene al menos 0,5 mmol/l, preferentemente al menos 1 mmol/l, de manera especialmente preferente al menos 1,5 mmol/l, de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua, pero preferentemente no más de 10 mmol/l, de manera especialmente preferente no más de 6 mmol/l, de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.

Para el constituyente particulado disperso (A) así como el al menos un compuesto inorgánico particulado (A1) o el compuesto orgánico polimérico (A2), se cumplen las mismas definiciones y especificaciones preferidas que las dadas anteriormente para la solución acuosa coloidal.

Debido a la excelente estabilidad coloidal del constituyente particulado (A) por medio del compuesto orgánico polimérico (A2) como agente dispersante, la dilución tiene lugar preferentemente con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), de manera especialmente preferente con agua de servicio, para hacer que el procedimiento de acuerdo con la invención se lo más respetuoso posible con los recursos. A la luz de la aplicación técnica subyacente, el agua de servicio contiene al menos 0,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo.

La presencia de un espesante de acuerdo con el componente (B) confiere a la dispersión acuosa, en combinación con su constituyente particulado, un comportamiento de flujo tixotrópico y, por lo tanto, contribuye a evitar la formación irreversible de aglomerados en el constituyente particulado de la dispersión, de los cuales las partículas no se pueden separar. La adición del espesante debe controlarse preferentemente de modo que la dispersión acuosa presente una viscosidad dinámica máxima de al menos 1000 Pa s, pero preferentemente por debajo de 5000 Pa s, a una temperatura de 25 °C en el intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,001 a 0,25 segundos recíprocos, y preferentemente presenta un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento a 25 °C a velocidades de

cizallamiento superiores a las que se presentan en la viscosidad dinámica máxima, es decir, una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento, de modo que la dispersión acuosa como en su conjunto presenta un comportamiento de flujo tixotrópico. La viscosidad a lo largo del intervalo de velocidad de cizallamiento especificado puede determinarse a este respecto con un viscosímetro de cono y placa con un diámetro de cono de 35 mm y una anchura de separación de 0,047 mm.

Un espesante de acuerdo con el componente (B) es un compuesto químico polimérico o una mezcla definida de compuestos químicos que, como constituyente del 0,5 % en peso en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a una temperatura de 25 °C, presenta una viscosidad Brookfield de al menos 100 mPa a una velocidad de corte de 60 rpm (= rondas por minuto) con el uso de un husillo de tamaño 2. Al determinar esta propiedad espesante, la mezcla debe mezclarse con agua de tal manera que la cantidad correspondiente del compuesto químico polimérico se agregue a la fase acuosa a 25 °C mientras se agita y a continuación la mezcla homogeneizada se libera de burbujas de aire en un baño ultrasónico y se deja reposar durante 24 horas. El valor de medición de la viscosidad se lee luego dentro de los 5 segundos inmediatamente después de la aplicación de una tasa de corte de 60 rpm por el husillo número 2.

Una dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene preferentemente un total de al menos el 0,5 % en peso, pero preferentemente no más del 4 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 3 % en peso, de uno o varios espesantes de acuerdo con el componente (B), en donde además preferentemente la proporción total de compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente no particulado de la dispersión acuosa no supera el 4 % en peso (con respecto a la dispersión). El constituyente no particulado es la proporción de sólidos de la dispersión acuosa en el permeado de la ultrafiltración ya descrita después de que se haya secado a masa constante a 105 °C, es decir, la proporción de sólidos después de que el constituyente particulado se haya separado por medio de ultrafiltración.

Ciertas clases de compuestos poliméricos son espesantes especialmente adecuados de acuerdo con el componente (B) y además se encuentran fácilmente disponibles en el mercado. Así, el espesante según el componente (B) se selecciona preferentemente en primer lugar de compuestos orgánicos poliméricos, que a su vez se seleccionan preferentemente de polisacáridos, derivados de celulosa, aminoplastos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, poliuretanos y/o resinas de urea-uretano, y de manera especialmente preferente de resinas urea-uretano.

Una resina de urea-uretano como espesante de acuerdo con el componente (B) del procedimiento de acuerdo con la invención preferido para proporcionar una solución acuosa coloidal a partir de la dispersión acuosa es una mezcla de compuestos poliméricos que resulta de la reacción de un isocianato polivalente con un polioliol y una mono y/o diamina. En una forma de realización preferida, la resina de urea-uretano resulta de un isocianato polivalente, preferentemente seleccionado de 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4-tolueno y mezclas de los mismos, diisocianato de p- y m-xilileno, y 4- 4'-diisocianatodiclohexilmetano, de manera especialmente preferente seleccionado de 2,4-toluenodiisocianato y/o m-xililendiisocianato. En una forma de realización especialmente preferida, la resina de urea-uretano resulta de un polioliol seleccionado de polioxialquilendiolos, de manera especialmente preferente de polioxietilenglicoles, que a su vez están compuestos preferentemente de al menos 6, de manera especialmente preferente de al menos 8, en particular preferentemente de al menos 10, pero preferentemente menos de 26, de manera especialmente preferente menos de 23 unidades de oxialquileo.

Resinas de urea-uretano que son especialmente adecuadas y por lo tanto preferidas de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante una primera reacción de un diisocianato, por ejemplo tolueno-2,4-diisocianato, con un polioliol, por ejemplo un polietilenglicol, con formación de prepolímeros de uretano terminados en NCO, que posteriormente se hacen reaccionar con una monoamina primaria y/o con una diamina primaria, por ejemplo, m-xililendiamina. Se prefieren especialmente a este respecto resinas de urea-uretano que no presentan grupos isocianato libres ni bloqueados. Tales resinas de urea-uretano, como constituyente de la dispersión acuosa a partir de la cual puede obtenerse por dilución la solución acuosa coloidal del procedimiento de acuerdo con la invención, promueven la formación de aglomerados sueltos de partículas primarias que, sin embargo, se estabilizan en la fase acuosa y se protegen contra una mayor aglomeración hasta tal punto que se evita en gran medida la sedimentación del constituyente particulado en la dispersión acuosa. Para promover aún más este perfil de propiedades, se utilizan preferentemente como componente (B) resinas de urea-uretano que no presentan ni grupos isocianato libres o bloqueados ni grupos amina terminales. En una forma de realización preferida, el espesante de acuerdo con el componente (B), que es una resina de urea-uretano, presenta por lo tanto un índice de amina de menos de 8 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de menos de 5 mg de KOH/g, en particular preferentemente de menos de 2 mg de KOH/g, en cada caso determinado según el método descrito anteriormente para el compuesto polimérico orgánico (A2). Dado que el espesante se encuentra disuelto esencialmente en la fase acuosa y, por lo tanto, puede asociarse al constituyente no particulado de la dispersión acuosa, mientras que el componente (A2) está unido esencialmente en el constituyente particulado (A), se prefiere por consiguiente una dispersión acuosa para proporcionar la solución acuosa coloidal de la activación en la que la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos en el constituyente no particulado presenta preferentemente un índice de amina de menos de 16 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de menos de 10 mg de KOH/g, en particular preferentemente de menos de 4 mg de KOH/g. Se prefiere además que la resina de urea-uretano presente un índice de hidroxilo en el intervalo de 10 a 100 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 20 a 60 mg de KOH/g, determinado según el

método A de 01/2008:20503 de la Farmacopea Europea 9.0. Con respecto al peso molecular, es ventajoso de acuerdo con la invención una masa molar promedio en peso de la resina de urea-uretano en el intervalo de 1000 a 10000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 2000 a 6000 g/mol, y por lo tanto, se prefiere, en cada caso determinado experimentalmente, como se describió previamente en relación con la definición de acuerdo con la invención de un compuesto polimérico.

Sin la adición de agentes auxiliares, el valor de pH de la dispersión para proporcionar la solución acuosa coloidal de la activación del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra normalmente en el intervalo de 6,0 - 9,0, y por lo tanto se prefiere tal intervalo de pH de acuerdo con la invención. Sin embargo, para la compatibilidad con la solución acuosa coloidal actual y regularmente alcalina en el paso de activación, es ventajoso cuando el valor de pH de la dispersión acuosa se encuentra por encima de 7,2, de manera especialmente preferente por encima de 8,0, dado el caso como resultado de la adición de compuestos que reaccionan de manera alcalina. Dado que algunos cationes de metales polivalentes tienen un carácter anfótero y, por lo tanto, pueden separarse del constituyente particulado a valores de pH más altos, la alcalinidad de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención está idealmente limitada, de modo que el valor de pH de la dispersión acuosa se encuentra preferentemente por debajo de 10 y de manera especialmente preferente por debajo de 9,0.

La dispersión acuosa descrita anteriormente para proporcionar la solución acuosa coloidal puede obtenerse, por su parte, mediante

i) proporcionar una pasta de pigmento triturando 10 partes en masa de un compuesto particulado inorgánico (A1) con 0,5 a 2 partes en masa del compuesto orgánico polimérico (A2) en presencia de 4 a 7 partes en masa de agua y moliendo hasta alcanzar un valor D50 de menos de 1 μm , determinado por medio de dispersión de luz dinámica después de dilución con agua en un factor de 1000, por ejemplo por medio de Zetasizer® Nano ZS, de la empresa Malvern Panalytical GmbH;

ii) diluir la pasta de pigmento con tal cantidad de agua, preferentemente agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) o agua de servicio y un espesante (B) que está ajustado un constituyente particulado disperso (A) de al menos el 5 % en peso y una viscosidad dinámica máxima de al menos 1000 Pa s a una temperatura de 25 °C en el intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,001 a 0,25 segundos recíprocos; y

iii) ajustar un valor de pH en el intervalo de 7,2 a 10,0 con ayuda de un compuesto que reacciona de manera alcalina,

en donde formas de realización preferidas de la dispersión se obtienen de manera análoga seleccionando componentes correspondientes (A1), (A2) y (A) en la cantidad prevista o requerida dado el caso en cada caso, como se describe en relación con la solución acuosa coloidal.

La dispersión acuosa puede contener además agentes auxiliares, por ejemplo seleccionados de conservantes, humectantes y antiespumantes, que están contenidos en la cantidad necesaria para la función respectiva. Preferentemente la proporción de agentes auxiliares, de manera especialmente preferente de otros compuestos en el constituyente no particulado que no son espesantes y no son compuestos que reaccionan de manera alcalina, es inferior al 1 % en peso. En el marco de la presente invención, un compuesto que reacciona de manera alcalina es soluble en agua (solubilidad en agua: al menos 10 g por kg de agua con $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) y tiene un valor de pK_B por encima de 8,0 para el primer paso de protonación.

Cuando se hace referencia al tratamiento de un material metálico seleccionado de zinc, hierro o aluminio en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, están abarcados todos los materiales que contienen más del 50% at. del elemento respectivo. Un pretratamiento anticorrosión siempre se refiere a las superficies del material o del elemento constructivo. El material puede ser a este respecto un material uniforme o un revestimiento. De acuerdo con la invención, los grados de acero galvanizado consisten tanto en el material acero como en el material zinc, siendo posible que las superficies de hierro queden expuestas en los filos y puntos de rectificado cilíndricos de, por ejemplo, una carrocería de automóvil que está hecha de acero galvanizado, en cuyo caso según la invención existe un pretratamiento del material hierro.

Los elementos constructivos tratados de acuerdo con la presente invención pueden ser estructuras tridimensionales de cualquier forma y diseño que tengan su origen en un proceso de fabricación, incluyendo en particular también productos semiacabados tales como flejes, chapas, varillas, tubos, etc., y estructuras compuestas ensambladas a partir de dichos productos semiacabados, estando interconectados preferentemente los productos semiacabados por medio de adhesión, soldadura y/o rebordecado para formar estructuras compuestas.

Puede haber una etapa de lavado entre la activación (i) y la fosfatación (ii) para reducir el arrastre de constituyentes alcalinos en la fosfatación mayoritariamente ácida, pero preferentemente se prescinde de una etapa de lavado para mantener completamente el rendimiento de activación. Una etapa de lavado sirve exclusivamente para la eliminación completa o parcial de residuos solubles, partículas y componentes activos que se arrastran al adherirse al elemento constructivo de una etapa de tratamiento químico húmedo precedente, del elemento constructivo que se va a tratar,

5 sin que estén contenidos en el líquido de lavado en sí componentes activos a base de elementos metálicos o semimetálicos, que ya se consumen simplemente poniendo en contacto las superficies de metal del elemento constructivo con el líquido de lavado. De este modo, el líquido de lavado puede ser únicamente agua de la ciudad o agua desionizada o, si es necesario, también puede ser un líquido de lavado que contiene compuestos tensioactivos para mejorar la humectabilidad con el líquido de lavado.

10 Para una fosfatación de formación de capas y la formación de recubrimientos semicristalinos, que son el objetivo de la activación de los materiales metálicos, se prefiere que la fosfatación en la etapa de procedimiento (ii) tenga lugar poniendo en contacto las superficies con una composición acuosa ácida que contiene 5-50 g/kg de fosfatos disueltos en agua calculado como PO_4 y preferentemente que contiene adicionalmente al menos una fuente de fluoruro libre. De acuerdo con la invención, la cantidad de iones fosfato comprende el ácido ortofosfórico así como los aniones disueltos en agua de las sales del ácido ortofosfórico, calculado como PO_4 .

15 En una forma de realización preferida de la presente invención, la fosfatación posterior es una fosfatación de zinc y la fosfatación en la etapa de procedimiento (ii) se basa en una composición acuosa ácida que contiene de 0,3 - 3 g/kg de iones de zinc, preferentemente en una composición acuosa ácida que contiene 5 - 50 g/l de iones de fosfato, 0,3 - 3 g/l de iones de zinc así como una cantidad de fluoruro libre.

20 Una fuente de iones de fluoruro libres es esencial para el proceso de la fosfatación de zinc de formación de capas, en la medida en que se desea la formación de capas en todos los materiales metálicos seleccionados de zinc, hierro o aluminio, y se requiere, por ejemplo, para la fosfatación de zinc de carrocerías de automóviles, que también están hechas al menos en parte de aluminio. Si todas las superficies de los materiales metálicos de un elemento constructivo están provistas de un revestimiento de fosfato, la cantidad de los constituyentes particulados en la activación debe adaptarse a menudo a la cantidad de fluoruro libre necesaria para la formación de capas en la fosfatación de zinc. En un procedimiento de acuerdo con la invención basado en la activación (i) seguido de una fosfatación de zinc (ii), en el que los elementos constructivos que se van a pretratar están hechos de materiales metálicos de zinc y hierro, en particular acero, es ventajoso para un revestimiento de fosfato cerrado y libre de defectos cuando la cantidad de fluoruro libre en la composición acuosa ácida asciende a al menos 0,5 mmol/kg. Si el elemento constructivo está hecho adicionalmente del material metálico aluminio y si sus superficies deben estar provistas asimismo de un revestimiento de fosfato cerrado, entonces se prefiere además en el procedimiento de acuerdo con la invención que la cantidad de fluoruro libre en la composición acuosa ácida ascienda a al menos 2 mmol/kg. La concentración de fluoruro libre no debe superar valores por encima de los cuales los revestimientos de fosfato presentan predominantemente adherencias que pueden eliminarse fácilmente, dado que estas adherencias no pueden evitarse incluso con una cantidad desproporcionadamente mayor de componentes en forma de partículas en la solución acuosa coloidal de la activación. Por lo tanto, también es económicamente ventajoso, y por lo tanto preferido, cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención basándose en la activación (i) seguida de una fosfatación de zinc (ii) la concentración de fluoruro libre en la composición acuosa ácida de la fosfatación de zinc se encuentra por debajo de 15 mmol/kg, de manera especialmente preferente por debajo de 10 mmol/kg y en particular preferentemente por debajo de 8 mmol/kg.

40 La cantidad de fluoruro libre puede determinarse potenciométricamente por medio de un electrodo de medición sensible al fluoruro a 20 °C en la composición acuosa ácida respectiva después de la calibración con soluciones tampón que contienen fluoruro sin tampón de pH. Fuentes adecuadas de fluoruro libre son el ácido fluorhídrico y sus sales solubles en agua, tal como bifluoruro de amonio y fluoruro de sodio, así como fluoruros complejos de los elementos Zr, Ti y/o Si, en particular fluoruros complejos del elemento Si. En una fosfatación de acuerdo con la presente invención, la fuente de fluoruro libre se selecciona por lo tanto preferentemente de ácido fluorhídrico así como sus sales solubles en agua y/o fluoruros complejos de los elementos Zr, Ti y/o Si. Las sales del ácido fluorhídrico son solubles en agua en el sentido de la presente invención cuando su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 60 °C asciende a al menos 1 g/l, calculado como F.

50 Con el fin de suprimir lo que se conoce como picado en las superficies de los materiales metálicos que están hechos de zinc, se prefiere, en tales procedimientos de acuerdo con la invención en los que la fosfatación de zinc se lleva a cabo en la etapa (ii), que la fuente de fluoruro libre se seleccione al menos en parte entre los fluoruros complejos del elemento Si, en particular entre el ácido hexafluorosilícico y sus sales. Un experto en la técnica de la fosfatación entiende que el término picado significa el fenómeno de la deposición local de fosfato de zinc blanco amorfo en una capa de fosfato cristalina sobre las superficies de zinc tratadas o sobre el acero galvanizado tratado o superficies de acerco con una aleación galvanizada. El picado se debe a este respecto a una tasa de decapado localmente aumentada del sustrato. Dichos defectos puntuales en la fosfatación pueden ser el punto de partida para la deslaminación corrosiva de los sistemas de revestimiento orgánicos aplicados posteriormente y, por lo tanto, en la práctica debería evitarse en gran medida la aparición de pequeños agujeros. En este contexto, se prefiere cuando la concentración de silicio en forma disuelta en agua en la composición acuosa ácida de la fosfatación de zinc en la etapa de procedimiento (ii) es de al menos 0,5 mmol/kg, de manera especialmente preferente de al menos 1 mmol/kg, en particular preferentemente de al menos 2 mmol/kg, pero preferentemente menos de 15 mmol/kg, de manera especialmente preferente menos de 12 mmol/kg, en particular preferentemente menos de 10 mmol/kg y de manera especialmente preferente menos de 8 mmol/kg. Se prefieren los límites superiores para la concentración de silicio porque por encima de estos valores se favorecen los recubrimientos de fosfato que en su mayoría tienen adherencias sueltas, que no pueden evitarse incluso con una cantidad desproporcionadamente alta de constituyentes en forma de

partículas en la solución acuosa coloidal del paso de activación. La concentración de silicio en la composición acuosa ácida en forma disuelta en agua puede determinarse por medio de espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) en el filtrado de una filtración de membrana de la composición acuosa ácida que se ha realizado con el uso de una membrana con un tamaño de poro nominal de 0,2 µm.

5 Con respecto a la interacción de la activación y el la fosfatación de zinc, se ha encontrado que la proporción de constituyentes particulados que contribuyen a la activación debe adaptarse a la cantidad de fluoruro libre y silicio en la fosfatación de zinc para garantizar que cuanto mayor sean las cantidades de fluoruro libre para la fosfatación de formación de capas en elementos constructivos que contienen aluminio como material metálico contenido en el baño de fosfatación no tienen un efecto desventajoso en la formación de capas, lo cual es de gran importancia para una calidad constante de los recubrimientos de fosfato, en particular en el pretratamiento de una pluralidad de elementos constructivos. En este contexto, se prefiere de acuerdo con la invención un procedimiento en el que se va a pretratar una serie de elementos constructivos, que comprende elementos constructivos que están fabricados al menos en parte de los materiales zinc y aluminio, en el que los elementos constructivos de la serie se someten sucesivamente en etapas de procedimiento sucesivas en primer lugar a una activación (i) y a continuación a una fosfatación de zinc (ii), en donde la activación en la etapa de procedimiento (i) tiene lugar poniendo en contacto el elemento constructivo con una solución acuosa coloidal como se describió anteriormente que, en una forma de realización preferida, puede obtenerse como una dispersión acuosa como se ha descrito anteriormente diluida en un factor de 20 a 100.000, y la fosfatación de zinc en la etapa de procedimiento (ii) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una composición acuosa ácida que contiene

(a) 5-50 g/l de iones de fosfato,

(b) 0,3-3 g/l de iones de zinc, y

(c) al menos una fuente de fluoruro libre,

en donde el cociente de la concentración de los fosfatos en el constituyente particulado inorgánico de la solución acuosa coloidal de la activación en mmol/kg, con respecto a PO_4 , con respecto a la suma de la concentración de fluoruro libre y la concentración de silicio en cada caso en la composición acuosa ácida de la fosfatación de zinc y en cada caso en mmol/kg es superior a 0,2, preferentemente superior a 0,3, de manera especialmente preferente superior a 0,4.

En la medida en que se menciona la fosfatación de zinc en la etapa (ii) en el marco del segundo aspecto de la presente invención, el valor de pH preferido de la composición acuosa ácida que produce la fosfatación de zinc se encuentra por encima de 2,5, de manera especialmente preferente por encima de 2,7, pero preferentemente por debajo de 3,5, de manera especialmente preferente por debajo de 3,3. La proporción de ácido libre en puntos en la composición acuosa ácida de la fosfatación de zinc en la etapa de procedimiento (ii) asciende preferentemente a al menos 0,4, pero preferentemente no más de 3,0, de manera especialmente preferente no más de 2,0. La proporción de ácido libre en puntos se determina diluyendo un volumen de muestra de 10 ml de la composición acuosa ácida hasta 50 ml y valorando con solución de hidróxido de sodio 0,1 N hasta un valor de pH de 3,6. El consumo de ml de solución de hidróxido de sodio indica la puntuación del ácido libre.

La adición convencional de aditivos para la fosfatación de zinc también se puede llevar a cabo de manera similar en el marco de la presente invención, de modo que la composición acuosa ácida en la etapa de procedimiento (ii) puede contener los aceleradores convencionales tales como peróxido de hidrógeno, nitrito, hidroxilamina, nitroguanidina y/o N-metilmorfolina-N-óxido y además cationes de los metales manganeso, calcio y/o hierro en forma de sales solubles en agua, que tienen una influencia positiva en la formación de capas. En una forma de realización preferida, por motivos de higiene medioambiental, la composición acuosa ácida de la fosfatación de zinc en la etapa de procedimiento (ii) contiene en total menos de 10 ppm de iones de níquel y/o cobalto.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se realiza una buena imprimación de recubrimiento para un posterior recubrimiento por inmersión, en el transcurso del cual se aplica una capa de cubierta esencialmente orgánica. Por consiguiente, en una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la fosfatación de zinc, con o sin etapa de lavado y/o secado intermedia, pero preferentemente con etapa de lavado, pero sin etapa de secado, va seguida de un lacado por inmersión, de manera especialmente preferente lacado por electro inmersión, en particular preferentemente un lacado por electroinmersión catódico, que contiene preferentemente sales de itrio y/o bismuto solubles en agua o dispersables en agua además de la resina dispersa, que preferentemente comprende un poliepóxido modificado con amina.

Ejemplos de realización

A continuación, se presentan las propiedades de una activación con agua de la ciudad para una fosfatación de zinc posterior en cuanto a los pesos de capa de fosfato y los resultados de protección contra la corrosión conseguidos en las mismas condiciones.

Producción de la pasta de pigmento

Para producir una pasta de pigmento para proporcionar una dispersión para la activación, se dispersaron previamente 15 partes en masa de Edaplan® 490 (Münzing Chemie GmbH) como agentes dispersantes en 25 partes en masa de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) y a continuación se mezcló con 60 partes en masa de fosfato de zinc de nivel de calidad PZ 20. Esta fase se transfirió a un molino de bolas Dyno®-Mill tipo KDL y las partículas de fosfato de zinc se molieron continuamente durante dos horas (parámetros de molienda: 75 % de nivel de llenado de perlas, 2000 revoluciones por minuto, caudal volumétrico de 20 l por hora, temperatura del material de molienda 40-45 °C). Resultó un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,35 μm determinado por medio de un Zetasizer Nano ZS de Malvern.

Producción de la dispersión para la activación

A continuación se dispusieron como espesante 2,5 partes en masa de una solución de resina de urea-uretano que contiene el 40 % en peso de la resina a base de un prepolímero modificado con amina de TDI/XDI y PEG-16 (índice de amina $< 1 \text{ mg de KOH/g}$; índice de hidroxilo de aproximadamente 40 mg de KOH/g) en aproximadamente 64 partes en masa de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), se homogeneizó y se ajustó a pH 9 con una solución de hidróxido de sodio al 10 %. Después, se añadieron aproximadamente 33 partes en masa de la pasta de pigmento con agitación, se ajustó a pH 9 con una solución de NaOH al 1 % en peso y se agitó hasta el punto de homogeneización completa.

Preparación de una solución acuosa coloidal para la activación para la fosfatación de zinc

En un vaso de precipitados de 5 l, se dispusieron 5 litros de A) agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) que contenía 5 gramos de una solución aditiva del 10,3 % en peso de pirofosfato de potasio y el 25,3 % en peso de fosfato de potasio y se llevó a pH 10,5 con agitación con ácido fosfórico, y se agregó una cantidad de 7,5 gramos de la dispersión descrita anteriormente.

A continuación se ajustó el pH a 10,5 por medio de una solución de hidróxido de sodio al 1 % con agitación.

B) agua de la ciudad de Düsseldorf (iones de metal alcalinotérreo disueltos: 14 mg/l de Mg;

96 mg/l de Ca; $\kappa = 726 \mu\text{Scm}^{-1}$) y se agregó una cantidad de 7,5 gramos de la dispersión descrita anteriormente.

A continuación se ajustó el pH a 8,0 por medio de una solución de hidróxido de sodio al 1 % con agitación.

Secuencia de procedimiento para la fosfatación de zinc

Para una fosfatación de formación de capas por medio de una activación a base de solución acuosa coloidal, chapas de acero laminado en frío (CRS), acero galvanizado por inmersión en fundido (HDG) y aluminio (AA6014): a) en primer lugar se limpiaron de manera alcalina con agitación mediante inmersión de 5 minutos en un baño de desengrase que contenía el 4 % en peso de Bonderite® C-AK 1565 A y el 0,6 % en peso de Bonderite® C-AD 1561, que pueden obtenerse en cada caso de Henkel AG & Co. KGaA en agua de la ciudad de Düsseldorf (valor de pH: 10,2-10,9; 55 °C);

b) se sometieron a un lavado con agua de la ciudad de Düsseldorf y a continuación con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) durante aproximadamente 30 segundos en cada caso;

c) se pusieron en contacto de manera húmeda con agua durante 60 segundos con la solución de activación A o de acuerdo con la invención con la solución de activación B mediante inmersión;

d) e inmediatamente después de esto y sin etapas de lavado adicionales se sumergieron en un baño de fosfatación acelerado con hidroxilamina con un contenido de ácido libre de 0,9 - 1,4 puntos (valorado a un valor de pH de 3,6), un contenido de ácido total de 25 - 30 puntos (valorado a un valor de pH de 8,5) y un contenido de ácido libre de aproximadamente 150 mg/kg que contenía el 4,6 % en peso de Bonderite® M-ZN 1994, el 0,8 % en peso de Bonderite® M-AD 565, el 0,24 % en peso de Bonderite® M-AD 338 y el 0,38 % en peso de Bonderite® M-AD 110, que pueden obtenerse en cada caso de Henkel AG & Co. KGaA en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) durante 3 min con agitación a 52 °C;

e) se sometieron a un lavado con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) durante aproximadamente 30 s; y

f) se dotaron de una capa de 20 μm de espesor de una laca de electroinmersión de tipo Cathoguard® 800 (BASF SE) y a continuación se curaron a 180 °C durante 35 min.

En la tabla 1 están resumidos los resultados de la fosfatación de zinc en cuanto al peso de capa y tras envejecimiento en la prueba de corrosión. Se muestra que en el planteamiento de la activación con agua de ciudad (B) en comparación con un planteamiento con agua desionizada (A) se consiguen recubrimientos de fosfato de zinc homogéneos, cerrados, con bajo peso de capa y, además, resultados de corrosión mejorados.

ES 2 973 353 T3

Tabla. 1				
Sustrato	Peso de capa ¹ / g ²		Corrosión ^{2,3} / mm	
	A	B	A	B
CRS	1,9	1,5	0,5 ²	0,5 ²
HDG	2,4	1,6	2,5 ²	1,9 ²
AA6014	1,6	1,4	3,3 ³	2,4 ³
1	determinación gravimétrica diferencial después de separar la capa de fosfato en solución acuosa al 5 % en peso de ácido crómico			
2	delaminación en el rayado tras envejecimiento en la prueba de clima alternante VW PV 1210 durante 6 semanas a lo largo de 30 ciclos			
3	hilo más largo de la corrosión filiforme según la norma DIN EN 3665			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento anticorrosión de un material metálico seleccionado de zinc, hierro o aluminio o de un elemento constructivo que está compuesto al menos en parte por materiales metálicos de este tipo, en el que el material metálico o el elemento constructivo, en etapas de procedimiento sucesivas, se somete en primer lugar a una activación (i) y a continuación a una fosfatación (ii), en particular una fosfatación de zinc, en donde la activación en la etapa de procedimiento (i) tiene lugar poniendo en contacto el material metálico o el elemento constructivo con una solución acuosa coloidal que contiene, en el constituyente particulado disperso (a) de la solución,
- (a1) al menos un compuesto inorgánico particulado que está compuesto por fosfatos de cationes metálicos polivalentes seleccionados al menos en parte de hopeíta, fosfofilita, escolecita y/o hureaulita, y
 (a2) al menos un compuesto orgánico polimérico que está compuesto al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como compuesto en parte por ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, en donde el compuesto orgánico polimérico presenta adicionalmente unidades de polioxialquileo,
- en donde la solución acuosa coloidal contiene al menos 0,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa coloidal contiene al menos 1,0 mmol/l, preferentemente al menos 1,5 mmol/l, pero preferentemente no más de 10 mmol/l, de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.
3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en la solución acuosa coloidal, la proporción de fosfatos condensados disueltos en agua con respecto al contenido de fosfato del al menos un compuesto particulado, en cada caso con respecto al elemento P, es inferior a 0,25, preferentemente inferior a 0,20, de manera especialmente preferente inferior a 0,15, y de manera muy especialmente preferente inferior a 0,10.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa coloidal contiene al menos 0,5 mmol/l, preferentemente al menos 1 mmol/l, de manera especialmente preferente al menos 1,5 mmol/l, pero no más de 10 mmol/l, de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la solución acuosa coloidal contiene al menos un agente complejante que se selecciona preferentemente de ácidos α -hidroxicarboxílicos, que a su vez se seleccionan preferentemente de ácido glucónico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido láctico, de manera muy especialmente preferente ácido glucónico, y/o ácidos organofosfónicos, que a su vez se seleccionan preferentemente de ácido etidróico, ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico) y/o ácido hidroxifosfonoacético, de manera especialmente preferente de ácido etidróico.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la cantidad de agentes complejantes en la solución acuosa coloidal no es más del doble, preferentemente no más de 1,5 veces, la cantidad molar de iones de metal alcalinotérreo, y de manera especialmente preferente no supera la cantidad equimolar de iones de metal alcalinotérreo.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa coloidal en la activación (i) presenta un valor de pH alcalino, preferentemente un valor de pH por encima de 8,0, de manera especialmente preferente por encima de 9,0, pero preferentemente por debajo de 11,0.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de los fosfatos, calculado como PO_4 contenido en el al menos un compuesto inorgánico particulado (a1), con respecto al constituyente inorgánico particulado disperso de la solución acuosa coloidal, asciende preferentemente a al menos el 25 % en peso, preferentemente al menos el 35 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 45 % en peso.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos orgánicos poliméricos (a2) de la solución acuosa coloidal contienen las unidades de polioxialquileo en sus cadenas laterales, en donde la proporción de unidades de polioxialquileo en la totalidad de los compuestos orgánicos poliméricos (a2) asciende preferentemente a al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en peso, pero de manera especialmente preferente no supera el 70 % en peso.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos orgánicos poliméricos (a2) de la solución acuosa coloidal presentan adicionalmente también unidades de N-heterociclo que se seleccionan preferentemente de unidades de piridina, imidazol, imidazolina, morfolina, pirrol y/o pirrolidona, de manera especialmente preferente de unidades de imidazol y/o imidazolina, en particular preferentemente de unidades de imidazol, que son en cada caso preferentemente un constituyente de las cadenas laterales del compuesto orgánico polimérico (a2) y, dentro de la cadena lateral, están unidas a su vez preferentemente de manera alifática a través de preferentemente al menos 3 átomos de carbono con la cadena principal, de manera especialmente preferente de tal

manera que las unidades de polioxialquileno de los compuestos orgánicos poliméricos (a2) se encuentran cerradas con grupo terminal al menos en parte con una unidad de N-heterociclo.

- 5 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa coloidal contiene al menos un espesante como componente adicional b), que se selecciona preferentemente de resinas de urea-uretano, preferentemente de resinas de urea-uretano que presentan un índice de amina inferior a 8 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente inferior a 5 mg de KOH/g, de manera muy especialmente preferente inferior a 2 mg de KOH/g.
- 10 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la totalidad de compuestos orgánicos poliméricos en y con respecto a los constituyentes particulados de la solución acuosa coloidal asciende a al menos el 3 % en peso, preferentemente al menos al 6 % en peso, pero preferentemente no supera el 15 % en peso.
- 15 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa coloidal presenta un valor D50 por debajo de 1 μm , preferentemente por debajo de 0,4 μm .
- 20 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de los constituyentes particulados de la solución acuosa coloidal asciende a al menos 0,05 g/kg, preferentemente al menos 0,1 g/kg, de manera especialmente preferente al menos 0,2 g/kg, pero preferentemente no es superior a 10 g/kg, de manera especialmente preferente no es superior a 2 g/kg, en cada caso con respecto a la solución acuosa coloidal.
- 25 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa coloidal puede obtenerse como una dispersión acuosa diluida en un factor de 20 a 100.000, que comprende
- 30 - con respecto a la dispersión acuosa, al menos el 5 % en peso de un constituyente particulado disperso (A), que a su vez contiene (A1) al menos un compuesto inorgánico particulado que está compuesto por fosfatos de cationes metálicos polivalentes seleccionados al menos en parte de hopeíta, fosfilita, escolecita y/o hureaulita, (A2) al menos un compuesto orgánico polimérico que está compuesto al menos en parte por estireno y/o una α -olefina con no más de 5 átomos de carbono así como que está compuesto al menos en parte por ácido maleico, su anhídrido y/o su imida, en donde el compuesto orgánico polimérico presenta adicionalmente unidades de polioxialquileno, así como
- 35 - dado el caso al menos un espesante (B) que se selecciona preferentemente de resinas urea-uretano, de manera especialmente preferente de resinas de urea-uretano que presentan un índice de amina inferior a 8 mg de KOH/g, preferentemente inferior a 5 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente inferior a 2 mg de KOH/g,
- en donde la dilución tiene lugar con agua que contiene al menos 0,5 mmol/l, preferentemente al menos 1 mmol/l, de manera especialmente preferente al menos 1,5 mmol/l de iones de metal alcalinotérreo disueltos en agua.
- 40 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fosfatación en la etapa de procedimiento (ii) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una composición acuosa ácida que contiene 5 - 50 g/kg de fosfatos disueltos en agua, calculado como PO_4 , 0,3 - 3 g/kg de iones de zinc así como una cantidad de fluoruro libre que contiene dado el caso en total menos de 0,1 g/kg de iones de los elementos níquel y cobalto.