



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 066**

51 Int. Cl.:

B05D 7/14 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01123885 .4**

86 Fecha de presentación : **05.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1206977**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.05.2002**

54 Título: **Procedimiento para formar un recubrimiento sobre una superficie metálica.**

30 Prioridad: **06.10.2000 US 684271**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **Chemetall GmbH**
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Sebralla, Lars;**
Wetterer, Sean M. y
Walter, Manfred

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 286 066 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para formar un recubrimiento sobre una superficie metálica.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso para formar un recubrimiento y a un recubrimiento orgánico.

En particular la invención concierne a por lo menos dos recubrimientos diferentes sobre superficies metálicas y
10 preferiblemente sobre aluminio, cobre, hierro, magnesio, zinc o una aleación que contiene aluminio, cobre, hierro, magnesio y/o zinc.

Antecedentes de la invención

15 El término "recubrimiento de conversión" es un término bien conocido de la técnica y se refiere a la sustitución de óxido natural sobre la superficie de un material metálico por la formación controlada de una película sobre la superficie metálica por reacción con elementos químicos de la superficie metálica por lo que por lo menos alguno de los cationes disueltos del material metálico se deposita formando el recubrimiento de conversión. Se forman otros recubrimientos sobre la superficie del material metálico con o sin depósito significativo de constituyentes disueltos por reacciones
20 químicas con el material metálico.

En investigaciones de alternativas, recubrimientos menos tóxicos que recubrimientos que contienen cromo, se han realizado investigaciones sobre recubrimientos que no sean de conversión y sobre recubrimientos de conversión basados, por ejemplo, en zirconio y/o titanio así como en soluciones acuosas que contienen fluoruro en lugar de
25 soluciones que llevan cromo.

Sin embargo, se podrían mejorar considerablemente las propiedades de adherencia y corrosión de recubrimientos de la técnica anterior basados en fluoruros de titanio/zirconio. La necesidad de mejoras es cierta en particular para recubrimientos sobre ciertas aleaciones metálicas, como aleaciones de aluminio de las series 1.000, 2.000, 3.000,
30 5.000 y 6.000, recubrimientos que pueden tener adherencia variable o no tener adherencia.

Ha habido numerosos intentos a lo largo de los años para la sustitución de productos químicos de cromado por otros menos peligrosos para la salud y el medio ambiente. Su inconveniente principal es que forman recubrimientos con malas propiedades de adherencia de pinturas o que se requieren concentraciones de trabajo que implican un riesgo
35 de decoloración azul que no afecta a su comportamiento pero hace que el proceso no sea deseable a los ojos de los usuarios. Procesos de recubrimiento a base de zirconio y titanio han encontrado aplicaciones en ciertos huecos del mercado pero no han conseguido sustituir en los últimos 25 años el cromado como pretratamiento anterior al pintado, especialmente de aluminio, magnesio, zinc o sus aleaciones.

40 En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de tratamiento de la superficie de un material metálico que resuelva, o por lo menos disminuya, uno o más de los inconvenientes o deficiencias de la técnica anterior. Un objeto de la presente invención es también proporcionar una solución acuosa de recubrimiento que contenga fluoruros de titanio/zirconio para usar especialmente junto con otro recubrimiento orgánico o pintura. Específicamente, un objeto de esta invención es proponer un proceso que satisfaga los requisitos industriales de formación
45 del recubrimiento en un tiempo corto y de temperatura operativa próxima a la temperatura ambiente.

Se ha descubierto que el tratamiento combinado de un tratamiento con fluoruros de titanio/zirconio con una aplicación de moléculas autoenlazables puede promover mucho la resistencia a la corrosión y la adherencia de pinturas al recubrimiento.

50 **Resumen de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para tratar superficies metálicas que tiene por lo menos dos etapas independientes para aplicar dos recubrimientos diferentes, uno después del otro, en el que las
55 superficies metálicas se ponen en contacto a una temperatura en el intervalo de 10 a 100°C primero con una solución acuosa A y después con una solución acuosa B, o viceversa, caracterizadas porque la solución A contiene una cantidad eficaz de zirconio, hafnio, titanio, silicio y/o boro así como fluoruro en forma de iones y/o iones complejos capaz de decapar la superficie metálica y generar un recubrimiento sobre la superficie metálica decapada y porque la solución B contiene una cantidad eficaz de uno o más compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* en los que Y es un
60 grupo orgánico de 2 a 50 átomos de carbono; X y Z (que pueden ser iguales o diferentes) son OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH- (= hidroxámico), COOR' (= éster de alquilo), acrilamido, epóxido, CH₂=CR''-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃- o Si(OH)₃-, en los que R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y cada uno de los grupos X y Z está unido al grupo Y en su posición terminal; Y* es un
65 grupo orgánico de 1 a 30 átomos de carbono y X* y Z* (que pueden ser iguales o diferentes) son OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH- (= hidroxámico), COOR' (= éster de alquilo), acrilamido, epóxido, CH₂=CR''-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃-, Si(OH)₃-, >N-

$\text{CH}_2\text{-PO(OH)}_2\text{-}$ o $\text{-N-[CH}_2\text{-PO(OH)}_2\text{]}_2\text{-}$, en los que R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

5

El proceso de acuerdo con la presente invención se puede caracterizar porque las superficies metálicas consisten esencialmente, por ejemplo, en aluminio, cobre, hierro, magnesio, zinc o una aleación que contiene aluminio, cobre, hierro, magnesio y/o zinc.

10

En lo sucesivo no se distingue entre superficies metálicas y superficies metálicas ya recubiertas, especialmente si las dos posibilidades pueden ser posibles al mismo tiempo, por ejemplo, con productos de reacción y compuestos depositados de la solución A, para no hacer demasiado complicado el texto porque los expertos en la técnica saben lo que significan. Tampoco se distingue por este término si hay una capa muy fina de óxido y/o hidróxido "natural". Típicamente esta capa de óxido y/o hidróxido es extremadamente fina, en la mayoría de los casos de un espesor de unos pocos nanómetros. La solución A de acuerdo con la invención puede reaccionar químicamente con la superficie metálica depositando cationes que se disuelven del material metálico y forman el recubrimiento aunque puede no hacerlo. Por lo tanto, en general el recubrimiento no es un recubrimiento de conversión aunque, en algunos casos, puede ser un recubrimiento de conversión.

15

20

Además, se prefiere que el contenido de fluoruro presente en la solución A tenga un porcentaje alto o muy alto de fluoruro complejo y un porcentaje nulo o muy bajo de iones fluoruro. En el caso de que estén presentes titanio y zirconio en la misma solución A, se prefiere que el contenido de titanio sea mayor que el contenido de zirconio. Por otro lado, con respecto a los elementos químicos seleccionados del grupo de titanio, zirconio y silicio, frecuentemente se prefiere tener un contenido principal o sólo de zirconio. Normalmente, no es necesario usar ningún aditivo en la solución A; en el caso de ser necesario un aditivo, se pueden añadir tensioactivos, ácidos o materiales alcalinos. El recubrimiento formado poniendo en contacto la superficie metálica puede ser o no un recubrimiento de conversión, dependiendo del tipo de superficie metálica y de las condiciones de contacto. Favorablemente este recubrimiento se deposita directamente sobre la capa muy fina de óxido y/o hidróxido formada sobre la superficie metálica o incluso directamente sobre la superficie metálica y frecuentemente contiene titanio, zirconio y/o silicio así como tetrafluoruro, hexafluoruro y/u óxido/hidróxido.

30

35

En el proceso de acuerdo con la invención, preferiblemente los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* usados en la solución B pueden tener un grupo Y de 9 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 9 a 20 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 9 a 16 átomos de carbono, especialmente de 9 a 14 átomos de carbono, así como un grupo Y* de 9 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 9 a 20 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 9 a 16 átomos de carbono, especialmente de 9 a 14 átomos de carbono.

40

Se prefiere que cada uno de los grupos X* y Z* de los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* esté unido al grupo Y* en sus posiciones terminales.

45

En realizaciones preferidas, los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* pueden formar moléculas autoenlazables que pueden formar capas, especialmente capas finas o incluso una sola capa, de estas moléculas autoenlazables sobre las superficies metálicas.

50

Estos compuestos pueden tener un grupo Y o Y* lineal no ramificado. Alternativamente, estos grupos Y o Y* pueden ser un grupo lineal ramificado con por lo menos un grupo funcional, preferiblemente ramificado con por lo menos un grupo alquilo y/o un grupo aromático. Los grupos funcionales pueden estar además del grupo lineal.

55

60

El constituyente más eficaz de la solución B puede ser un compuesto XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*Z* con un grupo Y o Y* que tiene un número par de átomos de carbono. Además de este constituyente más eficaz que puede tener moléculas autoenlazables, en la solución B puede haber un tensioactivo para mejorar la velocidad de formación de un depósito de moléculas autoenlazables. Frecuentemente se usan compuestos de acuerdo con el proceso de la invención que puedan formar moléculas autoenlazables y que puedan organizarse paralelas entre sí y aproximadamente perpendiculares a las superficies metálicas con las regiones hidrófobas de las moléculas situadas en las superficies metálicas y las regiones hidrófilas de las moléculas extendiéndose en el líquido fuera de las superficies metálicas. No obstante, para generar recubrimientos no es necesario que estos compuestos organicen sus moléculas de esa manera. El objetivo es formar un recubrimiento de calidad lo más uniforme posible y por lo menos una distribución al azar de islas de moléculas de la solución B pero no la necesidad de recubrir totalmente las superficies metálicas. Frecuentemente una exposición muy corta de la solución B a una superficie metálica puede originar una distribución al azar de por lo menos uno de los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* . No obstante, a veces puede ser preferible un tiempo mayor de contacto para obtener una mayor calidad de la superficie.

65

En el proceso de acuerdo con la invención se prefiere que por lo menos un compuesto del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* esté presente en la solución acuosa en forma de sal y/o ácido.

Los constituyentes más eficaces de la solución B pueden ser compuestos XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* que tienen como Y o Y* un grupo alquilo de cadena lineal, no ramificada, de 9 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente

ES 2 286 066 T3

este grupo Y o Y* tiene 9 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 9 a 18 átomos de carbono, mucho más preferiblemente 9 a 14 átomos de carbono y lo más preferiblemente 10 a 14 átomos de carbono.

5 En realizaciones específicas, el compuesto XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* puede tener como Y o Y* un grupo de cadena lineal no ramificada que consiste en 1 a 4 núcleos aromáticos C₆H₄ conectados en posición para o un grupo que consiste en 1 ó 2 restos alquilo de cadena lineal, no ramificada, de 1 a 12 átomos de carbono o 1 a 4 núcleos aromáticos C₆H₄ conectados en posición para.

10 El constituyente más eficaz de la solución B puede ser un compuesto XYX, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* que tiene como Y o Y* un grupo alquilo de cadena lineal, no ramificada, de 9 a 14 átomos de carbono o un grupo p,p'-C₆H₄-C₆H₄.

15 El constituyente más eficaz de la solución B puede ser un compuesto XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* que tiene como X o X* un grupo (OH)₂PO₂- u (OH)(OR')PO₂-.

El constituyente más eficaz de la solución B puede ser un compuesto XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* que tiene como Z o Z* un grupo (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO₂-, OH-, SH-, NHR'-, CH=CH₂- o CH₂=CR''-COO-.

20 En realizaciones preferidas, la solución acuosa puede contener por lo menos un compuesto del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* seleccionado del grupo de:

ácido 12-mercaptododecano-1-fosfónico,

25 ácido 12-(N-etilamino)dodecano-1-fosfónico,

ácido dodec-12-eno-1-fosfónico,

ácido decano-1,10-difosfónico,

30 ácido dodecano-1,12-difosfónico,

ácido tetradecano-1,14-difosfónico,

35 ácido 12-hidroxidecano-1-fosfónico,

ácido 12-(N-etilamino)dodecano-1-fosfónico,

ácido dodec-12-eno-1-fosfónico,

40 ácido 12-mercaptododecano-1-fosfónico,

ácido decano-1,10-difosfónico,

ácido dodecano-1,12-difosfónico,

45 ácido tetradecano-1,14-difosfónico,

ácido bifenil-p,p'-difosfónico,

50 ácido 12-acriloildodecano-1-fosfónico,

ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico y

55 ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico.

En el proceso de acuerdo con la invención el tiempo de contacto de las superficies metálicas con la solución A puede estar en el intervalo de 0,001 segundos a 10 minutos.

60 Las aplicaciones en la industria de bobinas pueden necesitar tiempos de contacto en el intervalo de 0,001 a 30 segundos mientras que otras aplicaciones necesitan frecuentemente tiempos de contacto en el intervalo de 1 a 3 minutos. Para el contacto de ruedas, se prefieren tiempos de contacto en el intervalo de 10 segundos a 5 minutos, más preferiblemente de 30 segundos a 2 minutos. En el proceso de recubrimiento de bobinas, se prefiere un tiempo de contacto en el intervalo de 0,002 a 20 segundos, más preferiblemente de 0,01 a 8 segundos. Para el contacto de piezas
65 metálicas singulares, se prefiere frecuentemente un tiempo de contacto en el intervalo de 10 segundos a 10 minutos, más preferiblemente de 20 segundos a 6 minutos. Si el tiempo de contacto es muy corto, el porcentaje de la superficie metálica que se recubre con por lo menos uno de los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* puede ser relativamente bajo y/o las moléculas de estos compuestos se pueden no enlazar o enlazar sólo parcialmente. Cuanto

ES 2 286 066 T3

mayor sea el tiempo de contacto, mayor será el porcentaje de superficie metálica recubierta con por lo menos uno de estos compuestos. Cuanto mayor sea el tiempo de contacto, mayor será el porcentaje de moléculas que se disponen perpendicularmente a la superficie metálica debido al efecto de autoenlazarse.

- 5 Aunque los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* que tienen como Y o Y* un grupo de 10 a 14 átomos de carbono dan resultados excelentes de inhibición de la corrosión y de adherencia de pinturas, se ha encontrado que incluso en los casos en los que estos compuestos no formen un recubrimiento continuo sobre la superficie metálica sino sólo un porcentaje mayor o menor de islas de recubrimiento distribuidas sobre la superficie metálica y/o en los que estos compuestos no se dispongan o se dispongan sólo parcialmente perpendiculares a la superficie metálica, los recubrimientos así preparados son asombrosamente buenos en cuanto a adherencia de pinturas e inhibición de la corrosión.

- 15 La solución acuosa A puede tener un pH en el intervalo de 1 a 5, preferiblemente en el intervalo de 2 a 4 y más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 3,5 si la concentración de aniones fluoruro está en el intervalo de 10 a 1.000 mg/l pero el pH estará preferiblemente en el intervalo de 1 a 3 si la concentración de aniones fluoruro está en el intervalo de 6.000 a 18.000 mg/l. Con un pH menor que 1, se genera un recubrimiento adecuado de acuerdo con la invención pero normalmente se usan pH significativamente mayores. Con un pH mayor que 5, en algunos casos la solución A puede ser inestable pero, si no ocurre esta inestabilidad debido a las condiciones específicas, se creará un recubrimiento aceptable. El pH puede ser ajustado en el proceso regular de recubrimiento a valores mínimos, por ejemplo, de 4,0 ó 4,2, preferiblemente añadiendo un compuesto que contenga fluoruros y que puede estar en forma de sal soluble en agua, para cortar el pH a un valor por debajo, por ejemplo, de 4,2. La solución A se puede tamponar favorablemente, por ejemplo, por adición de fluoruro sódico o bifluoruro amónico.

- 25 Preferiblemente la solución A puede ser aplicada a la superficie metálica a una temperatura de hasta 30°C para evitar en todos los casos decoloración azul del recubrimiento. Preferiblemente la solución B puede ser aplicada a la superficie metálica a una temperatura de hasta 60°C.

- 30 El proceso de acuerdo con la invención se puede caracterizar porque en la solución A la concentración de titanio está en el intervalo de 0,0001 a 0,1% en peso si se añade titanio y la concentración de zirconio está en el intervalo de 0,0001 a 0,1% en peso si se añade zirconio, pero sólo tiene que estar presente un elemento seleccionado del grupo de titanio, zirconio y silicio. Se puede usar silicio en lugar de o junto con al menos uno de los elementos químicos del grupo de titanio y zirconio. La cantidad total de estos tres elementos químicos presentes en la solución puede estar en el intervalo de 0,0001 a 0,2% en peso. Preferiblemente la concentración de titanio, zirconio y/o silicio puede estar en el intervalo de 0,0008 a 0,05% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,02% en peso. Una mezcla de por lo menos dos de ellos puede ser favorable para generar un efecto combinado con mejores resultados, especialmente con la combinación de titanio y zirconio. Además, cuando la solución A se aplica por rociado, es más preferible que el intervalo de concentraciones sea 0,002 a 0,08% en peso de titanio, zirconio y/o silicio (de cada uno), mucho más preferiblemente 0,005 a 0,025% en peso. La solución A puede contener $ZrOCl_2$, que puede ser muy ventajoso.

- 40 La concentración de fluoruro total puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,2%, calculada como fluoruro. La cantidad de fluoruro total en la solución A puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,15% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 2% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,008 a 0,09% en peso. El resto de aniones fluoruros complejos del fluoruro total puede estar en el intervalo de 50 a 95%. Si hay menos titanio, zirconio y/o silicio en la solución A, entonces será necesario menos fluoruro; un exceso de fluoruro con respecto al contenido de titanio, zirconio y/o silicio aumenta el efecto de decapado y puede ayudar a controlar el espesor del recubrimiento generado. Si hay un contenido demasiado alto de titanio, zirconio y/o silicio en la solución A con respecto al contenido total de fluoruro, entonces habrá un recubrimiento más grueso que, en algunos casos, puede molestar cuando se aplique después una pintura de modo que un recubrimiento tan grueso puede originar una corrosión filiforme y una adherencia peor de la pintura; además, puede ocurrir un efecto de decapado muy débil.

- 50 La solución acuosa A proporciona principalmente un efecto de decapado pero también un efecto de desoxidación. Entonces puede ocurrir una reacción que genera un recubrimiento que puede contener, por ejemplo, hidróxidos, óxidos y otros compuestos de aluminio y/o de otros elementos metálicos constituyentes del material metálico junto con titanio, zirconio y/o silicio.

- 55 El recubrimiento que contiene titanio, zirconio y/o silicio puede tener un espesor en el intervalo de 0,1 a 100 nm. Su gramaje puede estar en el intervalo de 1 a 100 mg/m².

- 60 El recubrimiento que contiene uno o más compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* puede tener un espesor en el intervalo de 0,1 a 100 nm, frecuentemente en el intervalo de 1 a 20 nm. El gramaje de este recubrimiento puede estar frecuentemente en el intervalo de 1 a 20 mg/m² pero puede ser mayor que 20 mg/m² o a veces puede estar en el intervalo de aproximadamente 80 a 120 mg/cm², como es el caso de botes y recipientes. Si la concentración de la solución B es significativamente mayor, el espesor del recubrimiento generado puede estar frecuentemente dentro del mismo intervalo que cuando se aplica una solución B mucho más diluida.

- 65 La concentración de la solución B puede variar en el intervalo de 0,00001 a aproximadamente 50%, dependiendo mucho el límite superior de la concentración del límite de solubilidad en agua de los compuestos usados y de las condiciones específicas. Si se usan compuestos con una longitud de cadena relativamente corta de Y e Y*, entonces la

ES 2 286 066 T3

solubilidad en agua puede ser mucho mayor. Si la longitud de cadena de Y e Y* está en el intervalo de 10 a 14 átomos de carbono, entonces la solubilidad en agua se reduce significativamente y puede haber un límite de solubilidad de aproximadamente 1%. Este efecto es proporcional a la longitud de cadena e hidrofobia de la cadena hidrocarbonada: cuando mayor sea la cadena hidrocarbonada, mayores serán las propiedades de hidrofobia. Además, cuanto mayor sea la concentración de estos compuestos en la solución B, mayor será la posibilidad de generar espuma, lo cual no es deseable. Por ejemplo, el ácido dodecanodifosfónico se puede disolver en agua, sin adyuvantes, en el intervalo de 100 a 300 mg/l mientras que se puede disolver en agua caliente en una cantidad de hasta 600 mg/l. En cuanto a la cantidad de ácido dodecanodifosfónico disuelto, éste puede ser un factor influyente si el compuesto añadido es de baja o alta pureza. La cantidad de ácido dodecanodifosfónico disuelto se puede aumentar mucho añadiendo disolventes orgánicos. Una proporción de estos disolventes orgánicos puede ayudar a un secado más rápido y puede ayudar a generar una concentración mayor de compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* en la solución B que sin dichos disolventes orgánicos. Sin disolventes orgánicos, frecuentemente hay sólo hasta 400 mg/l de compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* en la solución B mientras que, con un disolvente orgánico, la concentración puede aumentar en una extensión mucho mayor.

Puede ser favorable no usar ningún disolvente orgánico. Cuando se usa un disolvente orgánico, éste puede reemplazar 0,01 a 50% de agua. Este disolvente puede ser un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, acetona, dioxano y/o tetrahidrofurano.

Se prefiere que la solución B no contenga esencialmente cationes añadidos intencionadamente. Además, se prefiere que la solución no contenga esencialmente nitritos, nitratos ni peroxi-compuestos.

La calidad del agua usada para la preparación de la solución B puede ser calidad como la de agua natural de dureza muy baja o agua desionizada. La calidad del agua tiene preferiblemente una conductividad eléctrica menor que 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pero, en algunos casos, pueden ser suficientes valores menores que 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Una solución B que contiene sólo agua pura y ácido dodecanodifosfónico puede tener un pH dentro del intervalo de 2,5 a 3,5. Para el pretratamiento de botes y otros recipientes, puede ser preferible un pH dentro del intervalo de 0,5 a 2,5. Esta solución puede tener una conductividad eléctrica en el intervalo de 200 a 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ si el agua pura usada tiene una conductividad menor que 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El contenido de fósforo y fosfato en el baño de la solución B puede ser controlado preferiblemente con un fotómetro o por medición de la conductividad eléctrica. Si se usa el segundo método mencionado, la conductividad eléctrica de una solución de ácido dodecanodifosfónico en agua pura se puede mantener en el intervalo entre 250 y 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La solución B puede ser controlada y mantenida muy fácilmente en un estado muy manipulable.

El pH de la solución B puede variar en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,5, más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 4 en el caso de algunos de los compuestos aplicados, mientras que en el caso de otros compuestos que tienen aditivos alcalinos el intervalo preferido puede ser de 7 a 14, preferiblemente de 8 a 12, más preferiblemente de 9 a 11. La mayoría de los compuestos de la solución B que contienen fósforo se pueden usar con los valores bajos de pH mencionados en primer lugar pero algunos se pueden usar con un valor de pH mayor. Como aditivos añadidos a la solución B se puede usar, por ejemplo, un alcohol, silano, amina, fosfato, fosfonato, tensioactivo, ácido orgánico o una mezcla de ellos. Estos aditivos se pueden usar como antiespumantes, estabilizadores, agentes humectantes, inhibidores de la corrosión y/o agentes hidrófobos.

Las superficies metálicas se pueden poner en contacto con la solución A y/o por separado con la solución B por remojo, inmersión, recubrimiento con rodillo, enjuagadura o rociado, siendo cada tipo de aplicación independiente de la otra para la solución A y la B. Para el recubrimiento de bobinas, se pueden usar todos los tipos de aplicación excepto la inmersión; para las otras aplicaciones se pueden usar todos los tipos de aplicación. Si en el proceso de rociado de la solución B se produce una cantidad considerable de espuma, entonces puede ser necesario ajustar la boquilla de rociado en cuanto al efecto de irrigación. Si se usa rociado, es favorable minimizar la formación de espuma, por ejemplo, seleccionando un ángulo de aproximadamente 45°; entonces normalmente no será necesario añadir un antiespumante.

El tiempo de contacto de las superficies metálicas con la solución acuosa B se puede seleccionar dentro del intervalo de 1 segundo a 10 minutos, preferiblemente de 5 segundos a 5 minutos. Por lo tanto, se puede usar para aplicaciones de recubrimiento de bobinas que necesitan tiempos de contacto en el intervalo de 1 a 30 segundos así como para otras aplicaciones en las que los tiempos de contacto pueden estar en el intervalo de 1 a 3 minutos.

El proceso de acuerdo con la invención se puede variar aplicando varios recubrimientos para generar uno de varias capas orgánicas e inorgánicas, por ejemplo, aplicando solución B, después solución A, después solución B, después solución A y finalmente solución B. El recubrimiento de varias capas puede tener por lo menos 3, preferiblemente 5 y favorablemente hasta 12 de estas capas.

Estos recubrimientos de varias capas se generan preferiblemente con una solución A rica en zirconio. Se ha detectado que hay una interacción química interesante entre grupos funcionales ácido fosfónico y zirconio que puede reaccionar de nuevo con grupos funcionales ácido fosfónico y después con zirconio de nuevo, por ejemplo, en forma de cloruro de zirconilo.

El proceso de acuerdo con la invención se puede iniciar sometiendo las superficies metálicas a una limpieza y/o desengrasado antes de aplicar la primera de las soluciones acuosas A o B a las superficies metálicas. La limpieza y/o desengrasado se puede hacer con ayuda de limpiadores alcalinos, disolventes o ácidos convencionales o con mezclas de limpiadores. Esta limpieza y/o desengrasado es necesario sólo si la solución B es la primera solución acuosa de pretratamiento/tratamiento aplicada porque, como la solución A es frecuentemente ácida, la limpieza y/o desengrasado antes de aplicar la solución A es favorable pero no necesaria. En ambos casos, es preferible usar después de la limpieza y/o desengrasado una etapa de desoxidación que se puede realizar poniendo en contacto las superficies metálicas con una solución ácida que tiene típicamente un pH de hasta 3 y puede contener fluoruro. Por otro lado, la superficie metálica se puede limpiar y decapar o sólo prerrecocer antes de ponerla en contacto con una de las soluciones A o B.

Si la solución A es la primera de las dos soluciones A y B aplicadas, entonces puede haber una limpieza, lavado, decapado y dos o más lavados antes de aplicar la solución A, secuencia que puede ser útil para el pretratamiento de ruedas. Si la solución B es la primera de las dos soluciones A y B aplicadas, entonces puede haber una limpieza y uno o dos lavados antes de aplicar la solución B, secuencia que puede ser útil para el pretratamiento de ruedas, o una limpieza, lavado, decapado y uno o dos lavados antes de aplicar la solución B, secuencia que puede ser útil para el pretratamiento/tratamiento de botes u otros recipientes.

Preferiblemente, entre cualquiera de las etapas del proceso y la siguiente etapa del proceso de contacto con un líquido reactivo hay por lo menos un lavado con agua. En la mayoría de las etapas, especialmente después de la limpieza y/o desengrasado, se puede usar agua del grifo para el lavado pero después de la desoxidación así como después del contacto con las soluciones A y B, se prefiere lavar con agua desionizada. Después de recubrir con la solución B, no es necesario lavar las superficies metálicas porque el material que no haya reaccionado no perjudicará la adherencia de la pintura o de otros materiales que se apliquen posteriormente a las superficies recubiertas. Después de haber sido recubiertas con la solución B, se puede secar las superficies metálicas recubiertas y/o eliminar el exceso de líquido. Por lo tanto, la solución B puede ser aplicada en un método sin lavado. Debe haber un lavado entre el contacto de las superficies metálicas con la solución A y el contacto con la solución B. Se prefiere esto para evitar arrastre de la solución A en la solución B porque existe el riesgo de reacción de ambas soluciones entre sí, que originaría precipitación y reducción de la concentración de compuestos activos. En el caso en que se aplique primero la solución B y después la solución A, es preferible tener un lavado entre ambas aplicaciones por la misma razón aunque no es necesario debido a la concentración muy pequeña de los ingredientes activos del líquido arrastrado en el baño de la solución A. Alternativamente, en lugar de lavar se puede secar o eliminar el exceso de líquido de la solución B. Por otro lado, secar el exceso de líquido de la solución A en lugar de realizar un lavado puede ser desventajoso porque puede haber descomposición o daño de la pintura o de cualquier otra capa similar aplicada posiblemente después, debido a una posible reacción del residuo y la capa aplicada posteriormente.

Las superficies metálicas recubiertas con los productos de reacción y compuestos depositados de las soluciones A y B se pueden recubrir después con una laca, pintura, adhesivo, material de lavado posterior, material de estanqueidad, caucho y/o material orgánico, especialmente un material polimérico. La capa de caucho puede ser útil para unir un metal a caucho.

Es preferible aplicar primero la solución A y después la solución B.

Pero también puede ser favorable aplicar primero la solución B y después la solución A. En este caso, el recubrimiento aplicado con la solución B puede ser disuelto parcialmente o sólo en una pequeña cantidad al aplicar la solución A. Además, si el recubrimiento de la solución aplicada después fuera más grueso, disminuirá o se impedirá el efecto favorable de las moléculas autoenlazables y se reducirán las ventajas de este recubrimiento en contacto con la capa aplicada después de una pintura o de cualquier otro recubrimiento que contenga un polímero. Si el recubrimiento aplicado con la solución A es fino, se puede mantener parcialmente o incluso esencialmente este efecto favorable. Si la solución A tiene una concentración baja o muy baja, el recubrimiento aplicada por esta solución será demasiado fino.

El proceso combinado de acuerdo con la invención combina los beneficios de dos tratamientos juntos. La solución A proporciona recubrimientos que proporcionan protección excelente contra la corrosión por pasivación inorgánica de la superficie. La solución B proporciona recubrimientos orgánicos, a veces en forma de una sola capa, que crean una barrera hidrófoba y también favorecen la adherencia excelente de pinturas. El uso de los dos pretratamientos origina, por lo tanto, protección complementaria de la superficie metálica. Además, las moléculas orgánicas de los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* son reactivas especialmente al zirconio.

Los recubrimientos aplicados son muy adecuados para aplicar una laca, pintura, adhesivo, material de lavado posterior, material de estanqueidad, caucho y/o materiales orgánicos, especialmente un material polimérico, debido a su excelente fuerza de adherencia, homogeneidad de la superficie y buena reactividad a los grupos funcionales de estos recubrimientos aplicados posteriormente.

Las superficies metálicas a recubrir de acuerdo con el proceso de la invención pueden ser piezas fundidas, piezas extrudidas, piezas forjadas, bastidores, carcasas, perfiles, chapas, piezas pequeñas, piezas estampadas, bandas, ruedas, alambres y piezas para la industria aeronáutica, para aparatos, para la industria del automóvil, para bebidas y otros recipientes como botes, para la construcción o para ingeniería mecánica.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran en detalle realizaciones de la invención. Los siguientes ejemplos ayudarán a aclarar la invención pero no limitan su alcance.

Sustratos

1. Paneles de aleación de aluminio 6.061, una aleación usada en general en un cierto porcentaje para chapas y cuyos resultados de los ensayos de corrosión pueden ser comparados con los de la aleación de aluminio A356 usada para piezas fundidas, como ruedas.

2. Además, se hicieron ensayos en ruedas y secciones de ruedas de aleación de aluminio A356. Se usaron dos tipos de secciones de ruedas: "fundidas tal cual", que tienen un acabado basto y en general más óxidos en la superficie, y "mecanizadas", que han sido tratadas por mecanizado para obtener una superficie brillante.

3. Paneles de aleación de aluminio 3.003.

Procedimiento

Las chapas así como las secciones de ruedas se recubrieron usando una secuencia estándar de un proceso de pretratamiento y tratamiento; el proceso se indica en la tabla I. La limpieza se hizo por rociado de un limpiador acuoso alcalino no decapante y exento de silicatos (limpiador NSS de aluminio Oakite®, de Chemetall Oakite Inc.); el pH de la solución del baño fue 9,0 después de prepararlo. Como desoxidante para estas aleaciones que contienen cantidades pequeñas de cobre (<0,4%) y cantidades relativamente bajas de silicio (<7,5%), se usó una mezcla de ácido fluorhídrico/sulfúrico, Oakite® 27-AA-15, de Chemetall Oakite Inc., a una concentración total de 0,4 mol/l de ácido libre. Las etapas de recubrimiento se realizaron rociando o sumergiendo para generar dos conjuntos de datos, con la excepción de la solución de cromado, que sólo se aplicó por inmersión.

(Oakite® es una marca comercial registrada de Chemetall Oakite Inc., Berkeley Heights, N.J., Estados Unidos).

TABLA I

Secuencia del proceso

Etapas	Proceso	Productos químicos Equipo	Concentr. (g/l)	Temper. (°C)	Tiempo (s)
1	Limpieza alcalina	Limpiador NSS de aluminio Oakite®	30 a 50	55	120
2	Lavado	Agua del grifo		Ambiente	30
3	Desoxidación	Oakite® 27-AA-15	50	Ambiente	90
4	Lavado	Agua del grifo		Ambiente	30
5	Lavado	Agua desionizada		Ambiente	10
6	Recubrimiento con la solución A	Véanse los ejemplos específicos			
7	Lavado	Agua desionizada		Ambiente	30
8	Recubrimiento con la solución B	Véanse los ejemplos específicos			
9	Lavado	Agua desionizada		Ambiente	30
10	Secado	Estufa		50	300

En los ejemplos comparativos 1 a 3, que emplean sólo una solución de recubrimiento, se usó sólo parcialmente, en la medida de lo posible, el proceso indicado en la tabla I. En el ejemplo 4, se usó el proceso completo indicado en la tabla I. Las soluciones citadas en los ejemplos se describen en una sección posterior.

Ejemplo 1

Cromado

- 5 Se aplicó un recubrimiento de conversión de cromo por inmersión en solución 1, que es una solución de tipo A, durante 90 segundos a 35°C. Después de lavar, el panel se secó antes de confirmar la presencia del recubrimiento de conversión de cromo por espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Ejemplo 2

- 10 *Aplicación de solución A sin aplicación posterior de solución B*

- 15 Se aplicó un recubrimiento de titanio/zirconio por inmersión o rociado de solución 2, que es una solución de tipo A, durante 90 segundos a temperatura ambiente. Después de lavar, el panel se secó antes de confirmar la presencia del recubrimiento comprobando la aparición de un ligero brillo iridiscente en la pieza, indicativo de formación homogénea del recubrimiento.

Ejemplo 3

- 20 *Aplicación de solución B sin aplicación previa de solución A*

- 25 Se aplicó un recubrimiento de ácido fosfónico por inmersión o rociado de solución 3, que es una solución de tipo B, durante 90 segundos a temperatura ambiente. Después de lavar, se secó el panel y se confirmó la presencia del recubrimiento por medición del ángulo de contacto.

Ejemplo 4

De acuerdo con la invención

- 30 *Aplicación de solución A antes de la aplicación de solución B*

- 35 Después de la formación del primer recubrimiento por rociado o inmersión de solución 2, que es una solución de tipo A, durante 90 segundos a temperatura ambiente, los sustratos recubiertos se lavaron sin secarlos. Se prepararon sustratos adicionales y se secaron después de lavarlos para confirmar visualmente la presencia y homogeneidad del recubrimiento. De esta forma, fue posible verificar la formación del primer recubrimiento sin interrumpir el proceso. Después se aplicó a los sustratos ya recubiertos solución 3, que es una solución de tipo B, durante 30 segundos a temperatura ambiente. Los sustratos individuales se expusieron a las soluciones 2 y 3 de la misma manera, por inmersión o por rociado. La apariencia de los sustratos recubiertos dos veces no cambió después de aplicar el segundo recubrimiento. La calidad del segundo recubrimiento se evaluó por mediciones del ángulo de contacto y, después del
40 pintado, se ensayó mediante ensayos de adherencia de los sustratos pintados.

Soluciones

Solución 1 para el ejemplo comparativo 1: Cromado

- 45 Se preparó solución 1 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo 30 g/l de Oakite® 27-GD-5 (un producto concentrado para la formación de recubrimientos de conversión de cromo) en agua desionizada y añadiendo hidróxido potásico hasta alcanzar un pH de 3,0. Esto corresponde a una concentración de ácido crómico de 1,1 g/l.

- 50 *Solución 2 para el ejemplo comparativo 2: Aplicación de solución A sin aplicación posterior de solución B*

- 55 Se preparó solución 2 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de zirconio de 0,016% en peso, una concentración de titanio de 0,043% en peso y una concentración de fluoruro de 0,12% en peso. En la solución el fluoruro estaba presente en gran parte en forma de hexafluoruro complejoado. Se ajustó el pH de la solución a 3,0 con hidróxido amónico.

Solución 3 para el ejemplo comparativo 3: Uso de solución B sin aplicación previa de solución A

- 60 Se preparó solución 3 de recubrimiento, que es una solución de tipo B, disolviendo 0,33 g de ácido dodecanodifosfónico por litro de agua desionizada, lo cual originó un pH de 3,6.

Preparación de solución 2 y de solución 3 para el proceso de dos etapas del ejemplo 4 de acuerdo con la invención: Aplicación de solución A antes de la aplicación de solución B

- 65 Se preparó solución 2 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de zirconio de 0,016% en peso, una concentración de titanio de 0,043% en peso y una concentración de fluoruro de 0,12% en peso. En la solución el

ES 2 286 066 T3

fluoruro estaba presente en gran parte en forma de hexafluoruro complejo. Se ajustó el pH de la solución a 3,0 con hidróxido amónico.

Se preparó solución 3 de recubrimiento, que es una solución de tipo B, disolviendo 0,33 g de ácido dodecanodifosfónico por litro de agua desionizada, lo cual originó un pH de 3,6.

Preparación de solución 2, solución 3, solución 4 y solución 5 para el proceso de dos etapas del ejemplo comparativo 7: Aplicación de solución alternativa A antes de la aplicación de solución B

Se preparó solución 2 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de zirconio de 0,016% en peso, una concentración de titanio de 0,043% en peso y una concentración de fluoruro de 0,12% en peso. En la solución el fluoruro estaba presente en gran parte en forma de hexafluoruro complejo. Se ajustó el pH de la solución a 3,0 con hidróxido amónico.

Se preparó solución 3 de recubrimiento, que es una solución de tipo B, disolviendo 0,33 g de ácido dodecanodifosfónico por litro de agua desionizada, lo cual originó un pH de 3,6.

Se preparó solución 4 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de zirconio de 0,016% en peso, una concentración de titanio de 0,043% en peso y una concentración de fluoruro de 0,12% en peso. En la solución el fluoruro estaba presente en gran parte en forma de hexafluoruro complejo. Se ajustó el pH de la solución a 3,0 con hidróxido amónico.

Se preparó solución 5 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de zirconio de 0,016% en peso, una concentración de titanio de 0,043% en peso y una concentración de fluoruro de 0,12% en peso. En la solución el fluoruro estaba presente en gran parte en forma de hexafluoruro complejo. Se ajustó el pH de la solución a 3,0 con hidróxido amónico.

Preparación de solución 3 y de solución 6 para el proceso de dos etapas de los ejemplos 10 y 11 de acuerdo con la invención así como para el ejemplo comparativo 12 y también para el proceso de recubrimiento de varias capas del ejemplo 13 de acuerdo con la invención

Se preparó solución 3 de recubrimiento, que es una solución de tipo B, disolviendo 0,33 g de ácido dodecanodifosfónico por litro de agua desionizada, lo cual originó un pH de 3,6.

Se preparó solución 6 de recubrimiento, que es una solución de tipo A, disolviendo 1,00 g de cloruro de zirconilo ($ZrOCl_2$) por litro de agua desionizada. La solución tenía un pH de 3,0.

Resultados

Se valoraron en los recubrimientos la aparición de brillo iridiscente, recubrimiento completo y uniformidad. El gramaje del recubrimiento se analizó por el contenido de Ti-Zr medido por análisis de fluorescencia de rayos X usando muestras de calibración de las mismas aleaciones con un contenido conocido de Ti y Zr en su superficie.

Todas las secciones se pintaron con una capa de 0,076 a 0,089 mm de Ferro VP-188, una pintura de polvo de poliéster. Veinticuatro horas después del pintado, las piezas fueron rayadas en la región frontal y abierta de la sección y colocadas en una cámara CASS para ser sometidas durante 240 horas al ensayo de rociado con sal-ácido acético acelerado por cobre de acuerdo con CASS DIN 50021. El comportamiento se determinó por el corrimiento total, una medida del despegado de la pintura y del desarrollo de corrosión, indicado en la tabla II en milímetros.

TABLA II

Resultados del ensayo CASS en milímetros

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (invención)
Por inmersión	3,00	3,20	3,16	2,83
Por rociado	-	3,39	3,75	3,04

Los datos de comportamiento de la tabla II indican que hay un efecto combinado de los dos tratamientos de acuerdo con la invención. El ensayo CASS usado es un procedimiento de ensayo normalizado especialmente para la inhibición

ES 2 286 066 T3

de corrosión de ruedas y es muy significativo por la calidad de los resultados. Los resultados en sustratos sometidos a inmersión así como los resultados en sustratos sometidos a rociado indican datos significativamente mejores en el proceso de acuerdo con la invención cuando hay un primer recubrimiento con una solución de tipo A y después un segundo recubrimiento con una solución de tipo B. Todos estos datos se consiguieron con considerable diligencia. Por lo tanto, el proceso 4 de acuerdo con la invención, siempre que se aplique por inmersión, debe ser significativamente mejor que el proceso típico de cromado usado normalmente.

Además, todos los paneles de chapa de aleación de aluminio se sometieron al ensayo de impacto ECCA T5 con 0,230 kg.m. Los resultados fueron favorables al uso de las soluciones 2 y 3 juntas.

Todos los paneles de chapa de aleación de aluminio se sometieron al ensayo de exposición acelerada al aire libre con sal común de acuerdo con la hoja de ensayo VDA 621-414. Los resultados fueron inferiores a 1 mm en todos los ejemplos de acuerdo con la invención.

Todos los paneles de chapa de aleación de aluminio se sometieron al ensayo de corrosión filiforme durante 3.000 horas de acuerdo con DIN EN 3665. Los resultados fueron longitudes máximas inferiores a 1 mm en todos los ejemplos de acuerdo con la invención. En los ejemplos comparativos 2 y 3 los resultados variaron en el intervalo de 1 a 2 mm.

Todos los paneles de chapa de aleación de aluminio así como las secciones de ruedas se sometieron al ensayo de rayado cruzado de acuerdo con DIN EN ISO 2409. Los resultados fueron longitudes $G_t = 0$ en todos los ejemplos de acuerdo con la invención. En el ejemplo comparativo 2, los resultados variaron alrededor de $G_t = 1$.

Típicamente las secciones de ruedas así como las piezas hechas de aleaciones de aluminio muestran valores menores que 1 mm después de más de 1.000 horas de exposición a la solución CASS y valores menores que 1 mm después de más de 1.000 horas de ensayo de rociado con sal.

Experimentos adicionales para optimización y comparación

Ejemplo 5

Variación del pH de la solución de tipo A

Se prepararon paneles de aleación de aluminio 6.061 usando el proceso de acuerdo con la invención descrito anteriormente en el ejemplo 4. En estos sustratos, se ajustó el pH de la solución 2 (que contenía inicialmente 0,016% en peso de zirconio, 0,043% en peso de titanio y 0,12% en peso de fluoruro) por adición de cantidades pequeñas de hidróxido amónico. En este conjunto de paneles no se modificó la composición de la solución 3. Después de la aplicación de las dos soluciones y del pintado como se ha descrito anteriormente, los paneles se rayaron y expusieron a la solución CASS durante 240 horas de acuerdo con CASS DIN 50021. El corrimiento total desarrollado se indica en la tabla III.

TABLA III

Resultados del ensayo CASS con pH variable

	pH = 1,5	PH = 2,0	pH = 2,9	pH = 5,5
Corrimiento (mm)	1,75	1,00	1,00	1,75

La tabla III indica que hay un óptimo de inhibición de la corrosión si se usa un pH dentro del intervalo de aproximadamente 2,0 a 2,9.

Ejemplo 6

Variación de la concentración de la solución A

En una serie de ensayos similares a los del ejemplo 5, se varió la concentración de la solución 2 manteniéndose el pH dentro del intervalo de 3,0 a 3,5 por adiciones específicas de hidróxido amónico. La concentración de la solución 2 indicada en la tabla IV se traducirá en una dilución proporcional del contenido de zirconio, titanio y fluoruro en comparación con la de la solución inicial. En este conjunto de ensayos no se modificó la composición de la solución 3. Se prepararon secciones mecanizadas de ruedas usando el proceso descrito en el ejemplo 4 y se pintaron y rayaron como se ha descrito anteriormente. Después de 240 horas de exposición a la solución CASS de acuerdo con CASS DIN 50021, se evaluaron las secciones de ruedas, indicándose el corrimiento total (mm) en la tabla IV.

ES 2 286 066 T3

TABLA IV

Resultados del ensayo CASS con concentraciones variables de solución 2

Concentración (%)	7,1	14,3	28,6	71,4	100,0
Corrimiento (mm)	1,5	2,0	2,0	2,0	2,5

La tabla IV indica que pueden ser preferibles concentraciones muy bajas de solución 2.

Ejemplo 7

Comparación con recubrimientos comparables

Se trató una serie de secciones de ruedas con una diversidad de soluciones que contenían por lo menos zirconio y fluoruro en común. Se diluyó solución 2 con agua desionizada de modo que contenía 0,012% en peso de titanio, 0,004% en peso de zirconio y 0,034% en peso de fluoruro. La solución 4 contenía 0,015% en peso de zirconio y 0,019% en peso de fluoruro con sulfato adicional y la solución 5 contenía 0,015% en peso de zirconio y 0,04% en peso de fluoruro con polímero adicional en solución. Las secciones se trataron de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 4 usando solución 3 como solución B. Después de pintar con la misma pintura antes descrita y de rayar, se evaluó el comportamiento CASS midiendo el corrimiento (mm) después de 240 horas de exposición de las piezas al ensayo de rociado con sal-ácido acético acelerado por cobre de acuerdo con CASS DIN 50021.

TABLA V

Resultados del ensayo CASS con variación de la solución A

	Solución 2	Solución 4	Solución 5
Concentración* (%)	0,016	0,015	0,015
Corrimiento (mm)	1,5	2,0	1,5

(*) de la suma de titanio y zirconio

Los datos de la tabla V parecen describir que composiciones alternativas de la solución usada como solución A en el proceso descrito en el ejemplo 4 pueden ser apropiadas siempre que la solución satisfaga los requisitos de composición descritos anteriormente.

Ejemplo 8

Variación de la concentración de la solución B

Se trató una serie de paneles de aleación de aluminio 6.061 como se ha descrito en el ejemplo 4 con una muestra de solución 2 que había sido diluida con agua desionizada de modo que contenía 0,0061% de titanio, 0,0022% de zirconio y 0,017% de fluoruro. Como solución B, se modificó una muestra de solución 3 con una serie de diluciones con agua desionizada de modo que la concentración total resultante de ácidos fosfónicos en la solución disminuyó de 1 a 0,001 mM. Aunque la mayoría de los ácidos fosfónicos presentes era ácido dodecano-1,2-difosfónico, también estaban presentes impurezas e isómeros. Las piezas se pintaron con la misma pintura antes descrita, se rayaron y se expusieron a la solución CASS durante 240 horas de acuerdo con CASS DIN 50021. Después se evaluaron los paneles en cuanto a comportamiento frente a la corrosión midiendo el corrimiento (mm).

TABLA VI

Resultados del ensayo CASS con concentraciones variables de solución B

Concentración* (mM)	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
PH	3,6	4,0	4,6	4,9	5,5	5,7	5,9
Corrimiento (mm)	2,5	2,5	2,5	2,0	2,5	2,5	2,5

(*) Total de compuestos fosfónicos

ES 2 286 066 T3

Los datos de la tabla VI varían sólo ligeramente pero parecen indicar un mínimo de aproximadamente 0,05 mM de compuestos difosfónicos en la solución B.

Ejemplo 9

Variación del tipo de compuestos fosfónicos y su concentración

Se trataron secciones de ruedas usando el proceso descrito en el ejemplo 4 con una muestra de solución 2 que había sido diluida con agua desionizada de modo que contenía 0,0061% en peso de titanio, 0,0022% en peso de zirconio y 0,017% en peso de fluoruro. Se aplicó después una de una serie de diluciones que contenían ácido dodecanodifosfónico 1 mM o ácido aminotri(metilenfosfónico) de 0,01%, 0,1% o 1,0% o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico de 0,01%, 0,1% o 1,0%. Después de pintar con la misma pintura antes descrita y de rayar, se evaluó el comportamiento CASS midiendo el corrimiento (mm) después de 240 horas de exposición de acuerdo con CASS DIN 50021. Para comparar, se prepararon también secciones de ruedas por cromado como en el ejemplo comparativo 1, se pintaron y se ensayaron. Se prepararon también secciones adicionales limpiándolas y desoxidándolas pero sin ningún otro tratamiento más que un lavado con agua desionizada antes del pintado y ensayo.

TABLA VII

Resultados del ensayo CASS con variación de la solución B

	Tratamiento final			
	Lavado** (Comparativo)	Cromado (Comparativo)	Ácido 1	Ácido 2
Concentración* (%)	0	0,0011	0,03	0,01
pH	6,9	3,0	3,6	4,0
Corrimiento (mm)	4,0	3,0	2,0	2,0

TABLA VII (continuación)

	Tratamiento final				
	Ácido 2	Ácido 2	Ácido 3	Ácido 3	Ácido 3
Concentración* (%)	0,1	1,0	0,01	0,1	1,0
pH	3,3	2,4	4,0	3,4	2,8
Corrimiento (mm)	2,0	4,0	1,5	1,5	2,5

(*) Porcentaje en peso de ácidos fosfónicos o cromo

(**) Lavado: sólo lavado con agua desionizada

Ácido 1: ácido dodecano-1,12-difosfónico

Ácido 2: ácido aminotri(metilenfosfónico)

Ácido 3: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

Los datos de la tabla VII indican que todas las soluciones de ácidos fosfónicos originan mejor resistencia a la corrosión que la aplicación comparativa con cromo. El uso de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico dio los mejores resultados de todos los ensayos.

Los resultados de todos los ensayos dieron resultados significativamente mejores cuando se aplicaron recubrimientos con solución A y con solución B que con solución B sola.

Ejemplos 10 a 12

Variación del orden de las soluciones A y B así como supresión de la solución A

En los ejemplos 10 a 12 se usó la secuencia de limpieza y desoxidación de la tabla I. La limpieza se hizo rociando un limpiador acuoso alcalino no decapante y exento de silicatos (limpiador de aluminio Oakite® NSS, de Chemetall

Oakite Inc.); el pH de la solución del baño era 9,0 después de prepararlo. Como desoxidante para estas aleaciones que contienen cantidades pequeñas de cobre (0,4%) y cantidades relativamente pequeñas de silicio (<7,5%), se usó una mezcla de ácido fluorhídrico/sulfúrico (Oakite® 27-AA-15, de Chemetall Oakite Inc.) a una concentración total de 4,0 mol/l de ácido libre. En los ejemplos 10 a 12 todos los tratamientos se realizaron por inmersión.

En el ejemplo 10 de acuerdo con la invención, se aplicó primero a paneles de aleación de aluminio 3.003 solución 6 como solución A durante 90 segundos a temperatura ambiente. Después de un lavado con agua desionizada se aplicó solución 3 como solución B. En el ejemplo 11 de acuerdo con la invención, se aplicó primero solución 3 como solución B y después se aplicó solución 6 como solución A. En el ejemplo comparativo 12, sólo se aplicó a los paneles solución 3 como solución B, sin ninguna exposición posterior a solución A. Todos los sustratos preparados se pintaron después de un lavado con agua desionizada y se secaron como se ha descrito anteriormente, se rayaron y se sometieron al ensayo CASS durante 168 horas. Se registró el corrimiento máximo siguiente:

TABLA VIII

Resultado del ensayo CASS con variación de la secuencia de aplicación

	Ej. 10 (invención)	Ej. 11 (invención)	Ej. 12 (comparativo)
Corrimiento (mm)	2,0	2,0	5,0

Los resultados indican que se puede cambiar el orden de aplicación de las soluciones A y B pero que el uso de una solución B sola puede ser significativamente peor que el tratamiento combinado con las soluciones A y B.

Experimentos con recubrimientos de varias capas

Ejemplo 13

Variación del número de capas en un recubrimiento de varias capas

Se aplicó una solución de molibdato, que se vuelve azul al contacto con aluminio, a paneles de aleación de aluminio 6.061 tratadas con una sola capa (P y P-Z) y con dos capas (P-Z-P y P-Z-P-Z). Los paneles habían sido tratados alternativamente a temperatura ambiente con fosfonatos por inmersión en solución 3 y con iones zirconio por inmersión en solución 6, con un lavado intermedio con agua desionizada. En general, la solución se vuelve azul instantáneamente en los paneles tratados. En este caso, los paneles con una sola capa se volvieron de color azul después de 15 minutos y los paneles con dos capas después de 20 minutos de contacto con la solución de molibdato. Este experimento indica que la permisividad del recubrimiento formado por un tratamiento de varias capas es menor que la del formado por un tratamiento de una sola capa. Como el tiempo total de exposición a las soluciones de recubrimiento se mantuvo constante en todos los sustratos preparados, la menor permisividad se atribuye a la formación de varias capas y no a la densificación de la estructura de una sola capa en la superficie. Esta menor permisividad tiene implicaciones en el transporte de agua, iones y otros agentes corrosivos a la superficie, lo cual se refleja en los datos del ensayo de corrosión presentados a continuación.

Se realizaron ensayos de humedad en paneles no pintados, de acuerdo con la norma ASTM D1735, que demuestran los beneficios anticorrosivos de las aplicaciones de varias capas de soluciones de ácidos fosfónicos y de sales de zirconio. Se prepararon paneles de aleación de aluminio 6.061 por aplicación de fosfonato por inmersión en solución 3 o por aplicación de zirconio por inmersión en solución 6, con un lavado intermedio con agua desionizada durante 30 segundos. En la tabla IX, los números de la columna central describen el tiempo de contacto de cada inmersión en minutos y los números de la columna de la derecha indican el comportamiento relativo siendo "1" el mejor resultado:

TABLA IX

Ensayo de humedad relativa en recubrimientos de una sola capa y de varias capas

Recubrimiento	Secuencia (minutos)	Comportamiento relativo
Una sola capa	5	6
Una sola capa	2	5
Dos capas	2 - 2 - 2	4
Dos capas	2 - 5 - 5	3
Dos capas	2 - 2 - 5	2
Dos capas	5 - 5 - 5	1

ES 2 286 066 T3

Se prepararon también paneles de aleación de aluminio 6.061 para realizar el ensayo CASS de acuerdo con CASS DIN 50011 y el ensayo de corrosión filiforme GM de acuerdo con la norma GM 9682P. Los paneles se sumergieron a temperatura ambiente durante 3 minutos en solución 3 para producir un recubrimiento de una sola capa, o en una secuencia de 1 minuto en solución 3 seguido de 1 minuto en solución 6 seguido de 1 minuto en solución 3 (con un lavado intermedio de 30 segundos con agua desionizada entre cada inmersión) para producir un recubrimiento de dos capas. Los paneles se pintaron como se ha descrito anteriormente, se rayaron y se colocaron en la cámara CASS. En la tabla X se indican el corrimiento total medio (mm) después de 168 ó 336 horas de exposición a la solución CASS y la longitud máxima de los filamentos desarrollados después de 4 semanas de corrosión filiforme.

TABLA X

Comportamiento de los ensayos CASS y de corrosión filiforme en recubrimientos de una sola capa y de varias capas

	Secuencia	CASS (168 h)	CASS (336 h)	Filiforme
Una sola capa	3 minutos	1,50	3,00	0,75
Dos capas	1-1-1 minutos	0,92	1,00	0,25

Estos ensayos demuestran que un recubrimiento formado por dos capas de ácido fosfónico unidas por iones de un metal de transición ofrece mejor protección contra la corrosión que un recubrimiento de una sola capa, con tiempos de exposición comparables.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar una superficie metálica, que tiene por lo menos dos etapas independientes pero secuen-
 5 ciales para aplicar dos recubrimientos diferentes y que incluye poner en contacto la citada superficie metálica con una solución acuosa A y después con una solución acuosa B, o con una solución acuosa B y después con una solución acuosa A, a una temperatura en el intervalo de 10 a 100°C, en el que:

la solución A contiene una cantidad de zirconio, titanio y/o silicio y una cantidad de fluoruro en forma de iones y/o
 10 iones complejos, en la que la concentración de los elementos químicos seleccionados del grupo de titanio, zirconio y silicio está en el intervalo de 0,0001 a 0,2% en peso, en el que la solución A es capaz de decapar la superficie metálica y generar un recubrimiento sobre la superficie metálica decapada y la solución B contiene una cantidad eficaz de uno o más compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* en los que:

15 Y es un grupo orgánico de 9 a 50 átomos de carbono,

X y Z pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH-, COOR', acrilamido, epóxido, CH₂=CR''-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃- y Si(OH)₃-,

20 R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

25 y cada uno de X y Z está unido a Y en su posición terminal,

Y* es un grupo orgánico de 9 a 30 átomos de carbono,

y X* y Z* son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, CONHOH-, COOR', acrilamido, epóxido, CH₂=CR''-COO-, COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO₂-, SiH₃-, Si(OH)₃-, >N-CH₂-PO(OH)₂- y -N-[CH₂-PO(OH)₂]₂-, en los que
 30 R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

35 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada uno de X* y Z* está unido al grupo Y* en sus posiciones terminales.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que las superficies metálicas consisten esencialmente en aluminio, cobre, hierro, magnesio, zinc o una aleación que contiene aluminio, cobre, hierro, magnesio, silicio y/o
 40 zinc.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos del tipo XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* pueden formar moléculas autoenlazables que pueden formar capas, incluida una sola capa, de moléculas enlazables sobre la superficie metálica.

45 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Y o Y* es un grupo lineal no ramificado.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Y o Y* es un grupo lineal ramificado con uno o más grupos alquilo o grupos aromáticos.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución B incluye uno o más de XYZ, X*Y*Z* y X*Y*Z*Y*X* con un grupo Y o Y* que tiene un número par de átomos de carbono.

55 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que por lo menos uno de XYZ, X*Y*Z* y X*Y*Z*Y*X* está presente en la solución acuosa en forma de sal y/o ácido.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución B incluye uno o más de XYZ, X*Y*Z* y X*Y*Z*Y*X* e Y o Y* es un grupo alquilo de cadena lineal, no ramificada, de 9 a 30 átomos de carbono.

60 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución B incluye uno o más de XYZ, X*Y*Z* y X*Y*Z*Y*X* y el grupo (OH)₂PO₂- u (OH)(OR')PO₂- como X o X*.

65 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución B incluye uno o más de XYZ, X*Y*Z* y X*Y*Z*Y*X* con un grupo (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO₂-, OH-, SH-, NHR'-, CH=CH₂ o CH₂=CR''-COO- como Z o Z*.

ES 2 286 066 T3

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que XYZ, X*Y*Z* y/o X*Y*Z*Y*X* están en una solución acuosa que contiene por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

- 5 ácido 12-mercaptododecano-1-fosfónico,
 ácido 12-(N-etilamino)dodecano-1-fosfónico,
 ácido dodec-12-eno-1-fosfónico,
- 10 ácido decano-1,10-difosfónico,
 ácido dodecano-1,12-difosfónico,
- 15 ácido tetradecano-1,14-difosfónico,
 ácido 12-hidroxidecano-1-fosfónico,
 ácido 12-(N-etilamino)dodecano-1-fosfónico,
- 20 ácido dodec-12-eno-1-fosfónico,
 ácido 12-mercaptododecano-1-fosfónico,
- 25 ácido decano-1,10-difosfónico,
 ácido dodecano-1,12-difosfónico,
 ácido tetradecano-1,14-difosfónico,
- 30 ácido bifenil-p,p'-difosfónico,
 ácido 12-acriloildodecano-1-fosfónico,
- 35 ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico y
 ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico.

40 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las superficies metálicas se ponen en contacto con la solución A durante un tiempo en el intervalo de 0,001 segundos a 10 minutos.

 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el pH de la solución A está en el intervalo de 0,5 a 6.

45 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la solución A la concentración de zirconio (si está presente) está en el intervalo de 0,0001 a 0,1% en peso y la concentración de titanio (si está presente) está en el intervalo de 0,0001 a 0,1% en peso y sólo uno de titanio y zirconio debe estar presente.

50 16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la solución A la concentración de fluoruro total está en el intervalo de 0,001 a 0,2% en peso, calculada como fluoruro.

 17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se genera un recubrimiento que tiene un gramaje medible por espectroscopia de rayos X.

55 18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie metálica se pone en contacto con la solución A o con la solución B o con ambas por remojo, inmersión, recubrimiento con rodillo, enjuagadura o rociado.

60 19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo de contacto de las superficies metálicas con la solución B es 0,5 segundos a 10 minutos.

 20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el pH de la solución B está en el intervalo de 1 a 10.

65 21. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una o las dos soluciones acuosas contienen una proporción de un disolvente orgánico.

ES 2 286 066 T3

22. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, antes de aplicar la primera solución acuosa, la superficie metálica se somete a una más etapas de limpieza, desengrasado, decapado y prerrecocido.

5 23. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que hay por lo menos una etapa adicional de lavado de la superficie metálica con agua.

10 24. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que hay una etapa adicional de lavado entre el contacto de la superficie metálica con la solución A y el contacto de la superficie metálica con la solución B.

25. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, después de haber sido recubierta con la solución B, se seca la superficie metálica o se elimina el exceso de líquido o se realiza ambas cosas.

15 26. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie metálica se recubre con los productos de reacción y compuestos depositados de las soluciones A y B y después se recubre con una laca, pintura, adhesivo, material de lavado posterior, material de estanqueidad, caucho o un material orgánico.

20 27. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie metálica se recubre con un recubrimiento de varias capas, de por lo menos 3 capas, aplicando alternativamente capas orgánicas e inorgánicas con las soluciones A y B.

25 28. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se tratan superficies metálicas de piezas fundidas, piezas extrudidas, piezas forjadas, bastidores, carcasas, perfiles, chapas, piezas pequeñas, piezas estampadas, bandas, ruedas, alambres y piezas para la industria aeronáutica, para aparatos, para la industria del automóvil, para bebidas y otros recipientes, para construcción o para ingeniería mecánica.

30

35

40

45

50

55

60

65