

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 488**

51 Int. Cl.:

C23C 22/44 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2016 PCT/EP2016/071657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17046139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2016 E 16770231 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3350357**

54 Título: **Pretratamiento de superficies de aluminio con composiciones que tienen circonio y molibdeno**

30 Prioridad:

15.09.2015 DE 102015217585

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

15.11.2024

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MAURUS, NORBERT;
WENDEL, THOMAS y
KHELFALLAH, NAWEL SOUAD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 987 488 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

Pretratamiento de superficies de aluminio con composiciones que tienen circonio y molibdeno

La invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o de aleaciones de aluminio, para el moldeado sin viruta y/o la unión mediante soldadura o adhesión con piezas de trabajo pretratadas del mismo modo o dado el caso recubiertas previamente de otro modo, o con partes dado el caso pretratadas de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación así como para un tratamiento subsiguiente protector contra la corrosión, mediante fosfatado, mediante un tratamiento de conversión libre de cromo, mediante aplicación de capa base o mediante barnizado.

Para el tratamiento químico superficial de metales, por ejemplo como preparación para la aplicación de barnices, adhesivos y plásticos, se conocen procedimientos en los cuales en el primer paso se limpia la superficie metálica, en el segundo paso se enjuaga con agua y finalmente en el tercer paso se humedece con una solución química acuosa que forma recubrimientos de conversión química y se seca la película de líquido. Mediante ello se forma sobre el metal un recubrimiento delgado no metálico, que por la correspondiente composición elegida del líquido de tratamiento y de las condiciones de reacción, puede mejorar decisivamente la calidad de la superficie. De este modo por ejemplo los recubrimientos de barnices, adhesivos y plásticos, dado el caso en forma de láminas, pueden destacarse por una adherencia esencialmente mayor y una protección considerablemente elevada contra la corrosión, cuando son aplicados sobre metales pretratados de ese modo.

Los procedimientos del tipo mencionado trabajan por ejemplo con una solución acuosa, que contiene cromo hexavalente, cromo trivalente, iones alcalinos y dióxido de silicio en determinadas relaciones de cantidad, y genera recubrimientos para el aislamiento eléctrico, para la protección contra la corrosión y como capa base para barnices y similares (DE-AS 17 69 582).

Como consecuencia de la presencia de cromo hexavalente, este procedimiento tiene como desventaja común que en particular se requieren medidas de cuidado durante la aplicación del medio de recubrimiento y la manipulación del metal recubierto.

Para evitar las ventajas asociadas con el uso de soluciones que contienen cromo hexavalente, se prevé otra categoría de procedimientos para la aplicación de recubrimientos de conversión, especialmente para superficies de aluminio, una tratamiento con composiciones a base de fluoroaniones de circonio y/o de titanio (US-A-41 48 670, FR-A-942 789, EP-A-106 389, EP-A-825 280).

En los últimos tiempos, el uso de piezas de trabajo con superficies de aluminio o aleaciones de aluminio gana importancia de manera creciente en la construcción de automóviles. Las bases esenciales para ellos son la reducción del peso del automóvil, pero también la favorable aptitud para el reciclaje de tales piezas de trabajo. Al respecto, en general es común unir automóviles de varias piezas conformadas por regla general previamente sin viruta, que consisten en piezas de trabajo con superficies de aluminio o aleaciones de aluminio, pero también con aquellas de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación. Las formas más importantes, con mucho, de unión o de ensamble son la soldadura o la adhesión.

A la unión de las partes sigue regularmente un tratamiento protector contra la corrosión que, dependiendo de la naturaleza de las partes unidas, puede consistir en un tratamiento de fosfatado, un tratamiento de conversión libre de cromo, una aplicación de capa base o un barnizado.

Para garantizar una unión libre de objeciones de las partes con superficies de aluminio o de aleaciones de aluminio mutuamente o con partes de acero y/o acero galvanizado o galvanizado con aleación, tiene que asegurarse que las superficies de aluminio o de aleación de aluminio estén libres de óxido de aluminio o de óxido de eventuales componentes de la aleación del aluminio. Un tratamiento de decapado que se ofrece para ello no conduce a este objetivo, puesto que la superficie de aluminio se recubre después de un tiempo muy corto con una nueva capa de óxido.

Para resolver el problema delineado previamente, el procedimiento del documento EP-B-700 452 prevé poner en contacto superficies de aluminio o sus aleaciones, antes de un segundo tratamiento permanente protector contra la corrosión, para el pretratamiento con una solución acuosa que contiene fluoruros complejos de los elementos boro, silicio, titanio, circonio, hafnio individualmente o en mezcla mutua en concentraciones de los fluoroaniones de en total 100 a 4000 mg/l y exhibe un valor de pH de 0,3 a 3,5. Entre el pretratamiento y el tratamiento permanente de conversión protector contra la corrosión, se someten las partes de aluminio o sus aleaciones a un proceso de conformado sin viruta y/o que genera viruta, y/o se unen mutuamente o con partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación, mediante adhesión y/o soldadura. La aplicación de la solución que contiene dado el caso polímeros de determinada naturaleza puede ocurrir en la atomización, inmersión o en el procedimiento sin enjuague, en donde en el caso del procedimiento sin enjuague la cantidad de película húmeda debería estar entre 2 y 10, preferiblemente entre 4 y 6 ml/m² de superficie metálica. Independientemente de la forma de aplicación de la solución, es ventajoso secar a temperaturas entre 40 y 85 °C. Con el propósito de limpieza, las partes de aluminio o sus aleaciones son limpiadas de modo

alcalino o ácido antes del primer tratamiento de conversión, preferiblemente antes del tratamiento permanente protector contra la corrosión ocurren aún pasos de limpieza y enjuagues intermedios con agua y/o con baños activadores de enjuague.

- A partir de los datos respecto a las concentraciones de fluoroaniones de las soluciones que se van a aplicar, por un lado, y de la cantidad de película húmeda, por otro lado, para el caso de la aplicación de una solución que contiene fluorotitanato, surge como resultado un recubrimiento de 0,06 a 11,73 mg/m², preferiblemente de 0,12 a 7,04 mg/m² (indicado en cada caso como titanio metálico) y para el caso de la aplicación de una solución que contiene fluorozirconato, un recubrimiento de 0,09 a 17,78 mg/m², preferiblemente de 0,18 a 7,04 mg/m² (indicada en cada caso como zirconio metálico).
- Las investigaciones precedentes a la concepción de la presente invención han mostrado que una multiplicidad de las posibilidades de configuración descritas en el documento EP-B-700 452 conducen a resultados muy poco ventajosos, en particular respecto a la protección temporal contra la corrosión alcanzada con el primer tratamiento químico de conversión y a la resistencia importante para la fabricación de uniones por soldadura.
- Con el procedimiento divulgado en el documento US 6,020,030 A, en el cual se usa un compuesto organofosforado para el pretratamiento de sustratos de aluminio, se alcanza incluso una buena adhesión a superficies. No obstante, el procedimiento es propenso a la contaminación del baño por iones aluminio, los cuales por ello tienen que ser eliminados mediante una resina de intercambio iónico.
- En cada uno de los documentos impresos DE 102012017438 A1, CN 104294258 A, EP 1200641 A1, WO 2005/021834 A1, US 2003/213533 A1 y EP 2532769 A1 se divulga un tratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio con composiciones a base de los fluoroaniones de zirconio y/o molibdato.
- Es objetivo de la invención, suministrar un procedimiento para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio para el de moldeado sin viruta y/o para la unión mediante soldadura o adhesión, en particular para unir mediante adhesión, con piezas de trabajo pretratadas de modo similar o recubiertas previamente de otro modo o con partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación, en particular con piezas de trabajo pretratadas de modo similar, así como un subsiguiente tratamiento permanente protector contra la corrosión mediante fosfatado y/o mediante un tratamiento de conversión libre de cromo, así como mediante la aplicación de capa base y/o barnizado, en particular mediante fosfatado y un tratamiento de conversión libre de cromo y mediante barnizado, que regularmente conduce a piezas de trabajo con una resistencia suficientemente baja con aptitud para el fosfatado y adhesión a superficies simultáneamente buenos.
- Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención debería además conducir a buenos valores de protección temporal contra la corrosión y ser ampliamente insensible frente a contaminaciones del baño por iones aluminio.
- El objetivo es logrado por un lado mediante configuración del procedimiento del tipo mencionado al principio correspondiente a la invención, de modo que las piezas de trabajo son
- decapadas en la inmersión o atomización con una solución ácida acuosa que contiene un ácido mineral,
 - enjuagadas con agua y
 - puestas en contacto con una solución acuosa ácida que está libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo así como Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 15:1 a 3,5:1, mediante aplicación por inmersión o por atomización, de modo que después del secado superficial subsiguiente resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 15 mg/m² de Zr y Mo, en donde la solución contiene de 100 a 800 mg/l de Zr y 30 a 100 mg/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 2,5 a 4,5, y en donde la solución contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico.
- Durante la aplicación por inmersión o por atomización se ha mostrado que ni durante la aplicación de soluciones que contienen sólo fluorozirconato o sólo molibdato, ni durante la aplicación de soluciones en las cuales la relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de zirconio:molibdeno está por fuera de la relación en peso de 15:1 a 3,5:1, o durante la aplicación de soluciones que conducen a pesos de recubrimiento de zirconio y molibdeno por fuera del intervalo de 2 a 15 mg/m², se alcanzan resultados satisfactorios respecto al alcance.
- Preferiblemente, la solución acuosa ácida del paso c) para aplicación por inmersión o por atomización contiene Zr y Mo en una relación en peso de 15:1 a 5:1, de modo particular preferiblemente de 13:1 a 7:1 y de modo muy particular preferiblemente de 11:1 a 9:1. Preferiblemente durante la aplicación por inmersión o por atomización, después del secado superficial resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 12 mg/m², de modo particular preferiblemente de 2 a 10 mg/m² y de modo muy particular preferiblemente de 2 a 8 mg/m² de Zr y Mo.

Preferiblemente, la solución acuosa para aplicación por inmersión o por atomización contiene de 250 a 700 mg/l de Zr y 30 a 80 mg/l de Mo, de modo particular preferiblemente 400 a 600 mg/l de Zr y 40 a 60 mg/l de Mo y de modo muy particular preferiblemente 475 a 525 mg/l de Zr y 45 a 55 mg/l de Mo.

- 5 Además, durante la aplicación por inmersión o por atomización la solución acuosa exhibe un valor de pH de 3,1 a 4,3 y de modo particular preferiblemente de 3,6 a 4,0 y preferiblemente una temperatura de 20 a 50 °C y de modo particular preferiblemente de 20 a 30 °C.

Por otro lado, el objetivo es logrado mediante la configuración del procedimiento del tipo mencionado al principio de modo correspondiente a la invención, de modo que las piezas de trabajo son

- 10 a) decapadas en la inmersión o atomización con una solución ácida acuosa que contiene un ácido mineral,
b) enjuagadas con agua y
c) puestas en contacto con una solución acuosa ácida que está libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo así como Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 2:1 a 1:2, mediante uso en el procedimiento de aplicación por rodillos, de modo que después del
15 secado superficial subsiguiente resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 15 mg/m² de Zr y Mo, en donde la solución contiene de 0,4 a 7,5 g/l de Zr y 0,4 a 7,5 g/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 1,0 a 3,0, y en donde la solución contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico, y la concentración del por lo menos un polímero está entre 100 y 600 mg/l.
- 20 Durante el uso en el procedimiento de aplicación con rodillos se ha mostrado que ni durante la aplicación de las soluciones que contienen sólo fluorozirconato o sólo molibdato, ni durante la aplicación de soluciones para las cuales la relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de zirconio:molibdeno está por fuera de la relación en pesos de 2:1 a 1:2, o durante la aplicación de soluciones que conducen a pesos de recubrimiento de zirconio y molibdeno por fuera del intervalo de 2 a 15 mg/m², se alcanzan resultados
25 satisfactorios respecto al alcance.

Preferiblemente, la solución acuosa ácida en el paso c) durante aplicación en el procedimiento de aplicación con rodillos contiene Zr y Mo en una relación en peso de 1,7:1 a 1:1,7, de modo particular preferiblemente de 1,4:1 a 1:1,4 y de modo muy particular preferiblemente de 1,1:1 a 1:1,1.

- 30 Preferiblemente, por aplicación en el procedimiento de aplicación con rodillos, después del secado superficial resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 12 mg/m², de modo particular preferiblemente de 2 a 10 mg/m² y de modo muy particular preferiblemente de 2 a 8 mg/m² de Zr y Mo. Preferiblemente, la solución acuosa para uso en el procedimiento de aplicación con rodillos contiene de 1,0 a 6,0 g/l de Zr y 1,0 a 6,0 g/l de Mo, de modo particular preferiblemente 2,0 a 4,0 g/l de Zr y 2,0 a 4,0 g/l de Mo y de modo muy particular preferiblemente 2,8 a 3,2 g/l de Zr y 2,8 a 3,2 g/l de Mo.
- 35 Además, la solución acuosa para uso en el procedimiento de aplicación con rodillos exhibe preferiblemente un valor de pH de 1,4 a 2,7 y de modo particular preferiblemente de 1,8 a 2,5.

- 40 Respecto al peso de recubrimiento definido que va a ser ajustado en cada caso de zirconio y molibdeno (2 a 15 mg/m²) es de importancia decisiva que, dependiendo del tipo de aplicación - aplicación por inmersión o por atomización sobre el un lado, aplicación en el procedimiento de aplicación con rodillos sobre el otro lado - respecto a la concentración y relación de aniones fluorozirconato y molibdato y el valor de pH, en el paso c) se usan soluciones acuosas ácidas de diferente naturaleza.

La solución acuosa ácida en el paso c) puede al respecto puede ser puesta a disposición mediante dilución previa de un concentrado correspondiente, preferiblemente en un factor de 1:30 a 1:100, más preferiblemente en un factor de aproximadamente 1:50, preferiblemente con agua y, dado el caso, ajuste del valor de pH.

- 45 Para el logro del objetivo perseguido con la invención, además es esencial que las piezas de trabajo sean decapadas en la inmersión o atomización, con una solución acuosa ácida que contiene un ácido mineral. Una limpieza alcalina tiene por ejemplo como consecuencia la formación de capas de zirconio/de molibdeno con malos valores de resistencia.

- 50 La unión de las piezas de trabajo pretratadas de acuerdo con la invención puede ocurrir con piezas de trabajo pretratadas del mismo modo o dado el caso recubiertas previamente de otro modo, por ejemplo fosfatadas, con superficies de aluminio o sus aleaciones. En tanto se pretenda una unión con partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación, estas partes pueden exhibir superficies desnudas o recubiertas previamente. Un recubrimiento previo adecuado puede ser por ejemplo una capa de fosfato con un peso de capa de máximo 2 g/m² o una capa base conductora.

En tanto las piezas de trabajo estén aceitadas, al proceso de decapado se antepone un paso de limpieza/de desengrasado o el proceso de decapado es conducido de modo que ocurre una limpieza/desengrasado simultáneo. Esto último puede ocurrir mediante adición de un tensioactivo a la solución de decapado.

- 5 Como procedimientos para el tratamiento de fosfatado surgen aquellos que trabajan en primer plano con soluciones a base de fosfato de zinc, en particular correspondientes a la tecnología de bajo zinc, o con fosfato alcalino. Las soluciones pueden ser modificadas mediante adición de otras cantidades pequeñas de cationes polivalentes, como calcio, magnesio, níquel, cobre o manganeso.

Para el tratamiento de conversión libre de cromo, se usan en particular soluciones ácidas de los fluorocomplejos de titanio, zirconio, hafnio, pero también silicio, dado el caso con un contenido de polímero orgánico.

- 10 Al respecto, estas soluciones ácidas pueden contener adicionalmente por lo menos un organosilano y/o por lo menos productos de hidrólisis de él y/o por lo menos un producto de condensación de él.

El por lo menos un organosilano exhibe al respecto preferiblemente por lo menos un grupo amino. De modo particular preferiblemente se trata de uno tal que se hidroliza hasta dar un aminopropilsilanol y/o hasta 2-aminoetil-3-amino-propil-silanol y/o se trata de una bis(trimetoxisililpropil)amina.

- 15 Como capas base pueden aplicarse las denominadas capas base de reacción o adhesivos base.

El pretratamiento de las piezas de trabajo de acuerdo con la invención asegura una suficiente protección temporal contra la corrosión durante mayores tiempos de almacenamiento. Durante este tiempo no ocurre ninguna influencia negativa en la aptitud para la soldadura, en particular la soldadura por resistencia eléctrica, o la aptitud para la adhesión. También, con vista en la aptitud para la soldadura se garantiza que la resistencia en todas las zonas de la superficie de la piezas de trabajo, es prácticamente la misma.

- 20 En el sentido de la presente invención, son piezas de trabajo cintas, láminas y partes individuales, como perfiles.

La aplicación de la solución según el paso c) puede ocurrir en la atomización o inmersión en cada caso con o sin enjuague con agua. Durante la aplicación sin enjuague con agua, es ventajoso eliminar el exceso de solución de tratamiento mediante rodillos de estrangulación. Durante el tratamiento de la lámina o de la cinta es particularmente ventajosa la aplicación de la solución del tratamiento después del procedimiento de recubridor con rodillo. Permite en un paso de trabajo un ajuste definido el espesor deseado de película húmeda.

- 25 A continuación de los tipos de aplicación de la solución descritos anteriormente, se seca la pieza de trabajo o se retira la solución. Son particularmente ventajosas temperaturas del objeto, de 30 a 90 °C.

Respecto a los líquidos de tratamiento se utilizan usualmente concentrados, que son diluidos con agua desalinizada, preferiblemente agua totalmente desmineralizada, hasta las concentraciones que van a ser ajustadas en cada caso. De modo particularmente ventajoso es, para evitar la entrada de iones alcalinos, introducir los fluoroaniones de zirconio requeridos con ayuda de ácido libre y ajustar el respectivo valor de pH, en caso de necesidad, mediante adición de amoníaco. El molibdato es introducido por el contrario de manera ventajosa como heptamolibdato de amonio y/o heptamolibdato de sodio, preferiblemente como heptamolibdato de amonio y de modo particular preferiblemente como heptamolibdato de amonio x 7 H₂O.

- 30 Respecto a los líquidos de tratamiento se utilizan usualmente concentrados, que son diluidos con agua desalinizada, preferiblemente agua totalmente desmineralizada, hasta las concentraciones que van a ser ajustadas en cada caso. De modo particularmente ventajoso es, para evitar la entrada de iones alcalinos, introducir los fluoroaniones de zirconio requeridos con ayuda de ácido libre y ajustar el respectivo valor de pH, en caso de necesidad, mediante adición de amoníaco. El molibdato es introducido por el contrario de manera ventajosa como heptamolibdato de amonio y/o heptamolibdato de sodio, preferiblemente como heptamolibdato de amonio y de modo particular preferiblemente como heptamolibdato de amonio x 7 H₂O.

En el sentido de la presente invención, el término "molibdato" comprende también formas protonadas como en particular ácido molibdenoico.

El decapado de las piezas de trabajo (paso a) del procedimiento) ocurre con una solución ácida acuosa que contiene ácido mineral. Puede ocurrir electrolítica o químicamente. Durante el decapado electrolítico, como ácido mineral es particularmente adecuado el ácido fosfórico. El decapado por vía química, al cual por regla general se le da preferencia debido al modo de operación poco complejo en términos de equipamiento, puede ser realizado con ácido nítrico o ácido nítrico/ácido fluorhídrico. De modo correspondiente a una configuración preferida de la invención, se decapan las piezas de trabajo en la atomización o inmersión con una solución que contiene tensioactivo, ácido sulfúrico, un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido fluorhídrico, ácido fosfórico y sulfato de hierro (III), preferiblemente fluoruro de hidrógeno, en donde han probado ser particularmente adecuadas soluciones que contienen 3 a 8 g/l de ácido sulfúrico, 50 a 150 mg/l de fluoruro libre, no enlazado como complejo y 1 a 3 g/l de tensioactivo no ionógeno. Como tensioactivos no ionógenos son particularmente adecuados productos de adición de óxido de etileno sobre alcoholes grasos y por ejemplo ácido abiético.

- 50 La medición del fluoruro libre fue realizada con un electrodo sensible a fluoruro, en donde se realizó la calibración del electrodo con soluciones de valor de pH fue idéntico al de la solución que se estaba probando.

Para alcanzar en el siguiente tratamiento según el paso c) capas con una resistencia óptima, el proceso de decapado debería ser conducido de modo que se obtenga una remoción de metal de aproximadamente 0,1 a 0,6 g/m² de superficie de pieza de trabajo.

- El enjuague con agua que sigue al decapado de las piezas de trabajo - correspondiente al paso b) - ocurre preferiblemente en varios pasos de enjuague, en donde se prefiere de modo particular conducir el agua de enjuague en cascada en dirección contraria a la pieza de trabajo. Al respecto, el último paso de enjuague debería ser realizado con agua desmineralizada. Mediante el tratamiento según el paso c) que sigue a los
- 5 pasos de decapado y enjuague se impide que sobre las piezas de trabajo con una superficie de aluminio o de aleación de aluminio, ocurra un nuevo crecimiento de una capa de óxido.
- De acuerdo con la invención, la solución usada en el paso c) contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico.
- 10 Como copolímeros de ácido (met)acrílico se usan al respecto preferiblemente copolímeros de ácido (met)acrílico-ácido maleico y como copolímeros de ácido vinilfosfónico se usan copolímeros de ácido vinilfosfónico-ácido acrílico. Como polímeros son adecuados en particular ácido poliacrílico y copolímeros de ácido acrílico y por último sobre todo copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico.
- 15 Preferiblemente el ácido poli(met)acrílico usado exhibe un promedio aritmético de peso molecular (MW) en el intervalo de 4.000 a 300.000 g/mol, de modo particular preferiblemente de 50.000 a 250.000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente de 100.000 a 250.000 g/mol.
- Preferiblemente el copolímero usado de ácido (met)acrílico exhibe un promedio aritmético de peso molecular (MW) en el intervalo de 4.000 a 100.000 g/mol y de modo particular preferiblemente de 60.000 a 80.000 g/mol.
- 20 Preferiblemente el ácido polivinilfosfónico o el copolímero de ácido vinilfosfónico usado exhibe un promedio aritmético de peso molecular (MW) en el intervalo de 4.000 a 70.000 g/mol y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 30.000 g/mol.
- La concentración del por lo menos un polímero está al respecto entre 100 y 600 mg/l, preferiblemente entre 100 y 400 mg/l, de modo particular preferiblemente entre 135 y 290 mg/l y de modo muy particular preferiblemente entre 170 y 180 mg/l. Mediante el uso del por lo menos un polímero, durante la aplicación de
- 25 atomización se alcanza un peso de capa de Zr y Mo independiente, preferiblemente muy ampliamente independiente, del tiempo de atomización, en el intervalo objetivo de en cada caso 2 a 15 mg/m². Esto es sobre todo ventajoso porque así también pueden alcanzarse pesos similares de capa con diferentes velocidades de cinta. Por el contrario, no se observan repercusiones negativas en la resistencia debidas al contenido de polímero.
- 30 En el caso de un tratamiento que sigue al paso c) mediante moldeado sin viruta, otra forma ventajosa de realización prevé aplicar un lubricante sobre las piezas de trabajo. En este caso se trata en particular de aceites de conformado a base de aceite mineral, que pueden ser nativos o completamente sintéticos, o pueden ser lubricantes en seco a base de polietileno/poliacrilato.
- 35 Antes del tratamiento permanente protector contra la corrosión es por regla general conveniente interponer pasos de limpieza y enjuague con agua. Para una aplicación prevista de capa base o de barniz se recomienda un secado previo. En tanto debiera seguirse con un tratamiento de conversión libre de cromo, durante la aplicación en la inmersión o atomización también puede trabajarse de modo húmedo en húmedo, es decir, sin secado previo. Durante la aplicación de acuerdo con el procedimiento de recubridor de rodillos, es imperativo un secado intermedio. Para el caso de un tratamiento siguiente de fosfatado, que puede ocurrir asimismo
- 40 húmedo en húmedo, es apropiado prever un tratamiento de activación, por ejemplo con un agente activador que contiene titanio y fosfato.
- Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen regularmente piezas de trabajo con capas que permiten un conformado y/o adhesión inobjetable, o, como consecuencia de la baja y uniforme resistencia eléctrica sobre la superficie de la pieza de trabajo, una soldadura inobjetable y libre de problemas.
- 45 Además, son adecuadas de modo óptimo las piezas de trabajo, para un tratamiento permanente protector contra la corrosión subsiguiente.
- En virtud de los siguientes ejemplos de realización, que no deben entenderse como limitantes, se ilustra en más detalle la invención.

Ejemplos de realización:

- 50 Con excepción de un lote de lámina, que fue limpiado de modo alcalino (ejemplo VB2 comparativo en la Tab. 1), se decaparon desengrasando en la inmersión o atomización láminas de aleaciones de aluminio de la calidad AA 6111 y AA 5754 en primera instancia a una temperatura de 50 °C. La solución de decapado contenía 6 g/l de ácido sulfúrico (al 100 %), 100 mg/l de ácido fluorhídrico (al 100 %) y 2 g/l de tensioactivo no iónico consistente en alcohol graso etoxilado y ácido abiético etoxilado en la relación en peso 1:1.

El proceso de decapado fue conducido de modo que la remoción por decapado en la aleación AA 5754 fue de 0,05 a 0,2 g/m² y en la aleación AA 6111 fue de 0,05 a 0,4 g/m². Para ello fueron necesarios tiempos de tratamiento entre 5 y 20 segundos.

- 5 A continuación de ello, se enjuagaron las piezas de trabajo básicamente con agua, en el último paso con agua totalmente desmineralizada. Las resistencias medidas en las láminas individuales fueron para la aleación AA 5754 de aproximadamente 60 μ -Ohm, para la aleación AA 6111 de aproximadamente 13 μ -Ohm.

- 10 A continuación de ello siguió un tratamiento con soluciones de ácido hexafluórico de zirconio y/o de molibdato durante 6 segundos mediante aplicación por atomización, soluciones que dado el caso contenían en cada caso un polímero o copolímero y cuyos datos respecto a la concentración de zirconio y/o molibdeno así como de un (co)polímero, del valor pH y de la temperatura de aplicación, se reproducen en la Tab. 1. En tanto fue necesario, ocurrió el ajuste del valor de pH con solución de amoníaco. Se eliminó el exceso de solución de tratamiento mediante rodillos de estrangulación y a continuación se secó la superficie tratada.

Al respecto, los polímeros A a D en la Tab. 1 fueron los siguientes:

- 15 A: ácido poliacrílico, MW = aproximadamente 60.000 g/mol en solución coloidal,
B: copolímero de ácido acrílico-ácido maleico, MW = aproximadamente 70.000 g/mol,
C: ácido poliacrílico, MW = aproximadamente 250.000 g/mol,
D: copolímero de ácido vinilfosfónico-ácido acrílico, MW = 4000 a 70.000 g/mol.

Tabla 1: El ejemplo B7 es no de acuerdo con la invención

Ej. (comp.)	Concentración en mg/ml						Valor pH	Temp. en °C
	Zr	Mo	ZrF ₆ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	ZrF ₆ ²⁻ + MoO ₄ ²⁻	Polímero		
VB1	500	50	1125	83	1208	A: 250	3,6	50
B1	500	50	1125	83	1208	A: 250	3,6	30
B2	500	50	1125	83	1208	B: 500	3,6	30
B3	500	50	1125	83	1208	C: 175	3,6	23
B4	500	50	1125	83	1208	D: 250	3,6	23
B5	300	80	675	132,8	807,8	C: 175	3,9	23
B6	600	40	1350	66,4	1416,4	C: 350	3,6	23
VB2	500	50	1125	83	1208	C: 175	3,6	23
B7	500	50	1125	83	1208	0	3,6	23
VB3	500	50	1125	83	1208	C: 175	2,1	23
VB4	500	25	1128	41,5	1166,5	C: 175	3,6	23
VB5	100	50	225	83	308	C: 175	3,6	23

20

Tabla 2: El Ejemplo B7 es no de acuerdo con la invención

Ej. (comp.)	Peso de capa (mg/m ²)				Resistencia (μ -Ohm)			
	AA6111		AA 5754		AA6111		AA 5754	
	Zr	Mo	Zr	Mo	0 d	30 d	0 d	30 d

VB1	26	4	37	7	25	38	62	100
B1	9	5	14	6	8	10	9	11
B2	2	6	5	7	9	11	13	15
B3	4	8	8	7	12	14	13	15
Ej. (comp.)	Peso de capa (mg/m ²)				Resistencia (μ-Ohm)			
	AA6111		AA 5754		AA6111		AA 5754	
	Zr	Mo	Zr	Mo	0 d	30 d	0 d	30 d
B4	3	5	10	6	7	8	10	12
B5	3	5	8	8	10	14	4	16
B6	2	1	4	2	13	14	5	7
VB2	7	12	8	3	26	25	18	33
B7	7	4	9	6	15	15	6	15
VB3	18	8	24	12	67	73	40	79
VB4	6	4	8	6	26	44	9	21
VB5	4	3	8	8	19	22	9	18

Tabla 3: El ejemplo B7 es no de acuerdo con la invención

Ej. (comp.)	Aptitud para el fosfatado (+/o/-)		Prueba APGE modif. (ciclos exitosos)	
	AA 6111	AA 5754	AA 6111	AA 5754
VB1	n.m.	n.m.	10-30	10-30
B1	+	+	≥ 45	≥ 45
B2	+	+	≥ 45	≥ 45
B3	+	+	≥ 45	≥ 45
B4	+	+	≥ 45	≥ 45
B5	+	+	≥ 45	≥ 45
B6	+	+	≥ 45	≥ 45
VB2	+	-	n.m.	n.m.
B7	+	o	≥ 45	≥ 45

VB3	-	-	n.m.	n.m.
VB4	o	-	n.m.	n.m.
VB5	o	-	n.m.	n.m.
n.m. = No medido				

De las columnas 2 en la Tab. 2 se toman los pesos de capa de Zr y de Mo alcanzados de esta manera en mg/m^2 . La medición de los pesos individuales de capa fue realizada al respecto mediante análisis de fluorescencia Röntgen (RFA).

- 5 En las columnas 3 de la Tab. 2 se reproducen además las resistencias obtenidas durante mediciones individuales de lámina, en $\mu\text{-Ohm}$. La medición de las resistencias fue realizada inmediatamente después del secado/secado superficial (en cada caso primera serie "0 d") y después de un almacenamiento de 30 días (en cada caso segunda serie "30 d"). Ocurrió de acuerdo con la hoja de instrucciones 2929 (de septiembre de 2001) de Deutschen Verbandes für Schweißen und verwandte Verfahren e.V. (DSV) con electrodos de cobre con diámetro de 20 mm.

En las columnas 2 y 3 de la Tab. 3 se indican las correspondientes aptitudes para el fosfatado o los resultados de la prueba APGE modificada descrita a continuación, en ciclos exitosos.

- 15 La adhesión a superficies fue determinada mediante una prueba APGE (Arizona Proving Ground Equivalent) modificada. Para ello se recubrieron en cada caso dos plaquetas de prueba (en cada caso $56,25 \times 25 \times 0,25$ mm) con un lubricante en seco común en la industria y se adhirieron con ayuda de un adhesivo adecuado común en la industria. A continuación se atornillaron seis de tales pares de plaquetas de prueba de sus respectivos extremos a una cadena, que fue dejada a una tensión de tracción de 2400 N. Por cada semana de prueba se usó el siguiente programa de clima:

- 20 1. Inmersión durante 15 minutos en una solución al % en peso de NaCl en agua destilada,
2. Secado durante 105 minutos en un ambiente seco,
3. 22 horas a temperatura y humedad ambiental controladas: 50°C y 90 % HR,
4. 4 repeticiones de los pasos 1º a 3º, y
5. 48 horas a 50°C y 90 % HR.

- 25 Al respecto, una secuencia de los pasos 1º a 3º representa de acuerdo con la definición, un ciclo. Un ciclo es en cada caso válido como exitoso, cuando resistió la unión de adhesión entre todas las plaquetas de prueba en la cadena. Al respecto, la prueba fue válida en suma como exitosa, cuando fueron exitosos por lo menos 45 ciclos.

- 30 La aptitud para el fosfatado fue determinada mediante imagen de microscopía de electrones en rejilla. De este modo, un "+" en la tabla 3 significa una capa de fosfato cerrada finamente cristalina, un "o" significa una capa de fosfato cerrada engrosada (cristales con $> 20 \mu\text{m}$ de longitud de borde) y un "-" significa una capa de fosfato cerrada a no presente.

- 35 Los valores medidos de las Tab. 2 y 3 son tomados de lo siguiente. El tratamiento de la lámina de aluminio con un limpiador alcalino realizado en el ejemplo VB2 comparativo para evidenciar la necesidad de un tratamiento ácido de decapado en el paso a), conduce a láminas con malas resistencias ($18 \mu\text{-Ohm}$ para AA 5754 y $26 \mu\text{-Ohm}$ para AA 6111).

El ejemplo VB1 comparativo permite reconocer que como consecuencia de un peso muy elevado de capa de Zr de la capa obtenida durante el tratamiento de acuerdo con el paso c) (37 mg/m^2 para AA 5754 y 26 mg/m^2 para AA 6111), se obtienen muy elevadas resistencias - en particular después de un almacenamiento de 30 días ($100 \mu\text{-Ohm}$ para AA 5754 y $38 \mu\text{-Ohm}$ para AA 6111).

- 40 En los ejemplos VB4 y VB5 comparativos, los pesos de recubrimiento obtenidos están incluso en el intervalo pretendido, aunque como consecuencia de la relación zirconio/molibdeno en la solución de tratamiento para el paso c) del procedimiento, de 20:1 (véase VB4) o 2:1 (véase VB5), las resistencias obtenidas en particular para AA 6111 no son aceptables (26 o $44 \mu\text{-Ohm}$ para VB4 y 19 o $22 \mu\text{-Ohm}$ para VB5).

- 45 En el caso del ejemplo VB3 comparativo con un valor muy bajo de pH de 2,1 se observan recubrimientos muy elevados de Zr (24 mg/m^2 para AA 5754 y 18 mg/m^2 para AA 6111) así como resistencias demasiado elevadas (40 o $79 \mu\text{-Ohm}$ para AA 5754 y 67 o $73 \mu\text{-Ohm}$ para AA 6111).

En contraste con ello, los ejemplos B1 a B7 muestran que cuando se respetan las condiciones esenciales de la invención respecto al tipo de tratamiento de decapado, la relación Zr/Mo, el peso de recubrimiento generado, las respectivas concentraciones y el intervalo de pH de las soluciones de tratamiento, se obtienen capas con resistencias extremadamente buenas con propiedades de adherencia simultáneamente buenas.

- 5 Además, a partir de la Tab. 3 es evidente que todos los ejemplos B1 a B7, tanto sobre AA 5754 como también sobre AA 6111, han pasado la prueba APGE modificada - por consiguiente en cada caso por lo menos 45 ciclos -, mientras esto no aplica de modo inequívoco para el ejemplo VB1 comparativo con en cada caso solamente 10 a 30 ciclos exitosos. Los otros ejemplos VB2 a VB5 ya no fueron sometidos a la prueba APGE modificada, debido a los malos resultados presentes ya en el peso de capa o la resistencia (Tab. 2, véase arriba).
- 10 Respecto a la aptitud para el fosfatado (véase la Tab. 3) todos los ejemplos B1 a B7 (con excepción de B7 para AA 5754) muestran siempre una capa de fosfato finamente cristalina cerrada ("+"), mientras los ejemplos VB2 a VB5 comparativos sobre AA 5754 exhiben solamente una capa de fosfato cerrada a ausente ("-") y (con excepción de VB2) también sobre AA 6111 muestran resultados claramente malos.
- 15 Las plaquetas de prueba pretratadas de acuerdo con la invención de los ejemplos B6 y B7 así como una plaqueta VB6 de prueba desnuda no pretratada, fueron sometidas además a un tratamiento protector contra la corrosión de varias etapas, consistente en los siguientes pasos:
- i) limpieza alcalina (60 °C; 180 s)
 - ii) enjuague (agua municipal; TA, 60 s)
 - iii) activación (fosfato de titanio; TA, 30 s)
 - 20 iv) fosfatado (Tricationes; 53 °C, 180 s)
 - v) enjuague (agua municipal; TA, 30 s)
 - vi) pasivación (fluoruro de zirconio; TA, 45 s)
 - vii) enjuague posterior (agua desmineralizada; TA, 30 s)
 - viii) secado (horno de circulación; 100°C; 7 min)
- 25 Después de subsiguientes barnizado por electroinmersión y barnizado de cobertura, se ejecutó en cada caso una prueba de corrosión filiforme de acuerdo con DIN EN 3665 (valor medio de acuerdo con DIN EN ISO 4628-8) así como una prueba cíclica de corrosión de acuerdo con VDA 621-415 (valor medio de acuerdo con DIN EN ISO 4628-8). Al respecto, cuanto más pequeño fue el arrastre por corrosión medido en mm, tanto mejor fue la protección contra la corrosión. En la siguiente tabla se encuentran los resultados.

30 Tabla 4: El ejemplo B7 es no de acuerdo con la invención

Ej. (comp.)	Filiforme (mm)		VDA (mm)	
	AA6111	AA 5754	AA 6111	AA 5754
VB6	0,8	0,1	0,1	0,1
B6	0,8	0,1	0,1	0,1
B7	1,0	0,1	0,1	0,1

La prueba contra la corrosión es comparable para B6 y B7, en cada caso con la de VB6. Por consiguiente, el pretratamiento de acuerdo con la invención no tiene repercusiones desventajosas sobre la protección alcanzada a continuación mediante un tratamiento de protección contra la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio, para el moldeado sin viruta y/o para la unión mediante soldadura o adhesión con piezas de trabajo pretratadas del mismo modo o recubiertas previamente de otra manera, o con partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación, así como para un subsiguiente tratamiento permanente protector contra la corrosión, mediante fosfatado, mediante un tratamiento de conversión libre de cromo, mediante aplicación de capa base o mediante barnizado, caracterizado porque las piezas de trabajo son
 - a) decapadas en la inmersión o atomización con una solución acuosa ácida que contiene un ácido mineral,
 - b) enjuagadas con agua y
 - c) puestas en contacto mediante aplicación por inmersión o atomización con una solución acuosa ácida que es libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 15:1 a 3,5:1, de modo que después del subsiguiente secado superficial resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 15 mg/m² de Zr y Mo, en donde la solución contiene de 100 a 800 mg/l de Zr y de 30 a 100 mg/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 2,5 a 4,5, y en donde la solución contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación están recubiertas previamente.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque la solución acuosa ácida en el paso c) contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato, en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 13:1 a 7:1.
4. Procedimiento para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio para el moldeado sin viruta y/o para la unión mediante soldadura o adhesión con piezas de trabajo pretratadas del mismo modo o recubiertas previamente de otra manera, o con partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación, así como para un subsiguiente tratamiento permanente protector contra la corrosión mediante fosfatado, mediante un tratamiento de conversión libre de cromo, mediante aplicación de capa base o mediante barnizado, caracterizado porque las piezas de trabajo son
 - a) decapadas en la inmersión o atomización con una solución acuosa ácida que contiene ácido mineral
 - b) enjuagadas con agua y
 - c) puestas en contacto con una solución acuosa ácida que es libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 2:1 a 1:2, mediante uso en el procedimiento de aplicación con rodillos, de modo que después del subsiguiente secado superficial resulta un peso de capa de en cada caso 2 a 15 mg/m² de Zr y Mo, en donde la solución contiene de 0,4 a 7,5 g/l de Zr y de 0,4 a 7,5 g/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 1,0 a 3,0, y en donde la solución contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico, y la concentración del por lo menos un polímero está entre 100 y 600 mg/l.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque las partes de acero y/o acero galvanizado y/o acero galvanizado con aleación están recubiertas previamente.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5 caracterizado porque la solución acuosa ácida en el paso c) contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 1,4:1 a 1:1,4.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el por lo menos un polímero es ácido poliacrílico y/o un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque las piezas de trabajo son decapadas con una solución que contiene tensioactivo, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado porque las piezas de trabajo son decapadas con una solución que contiene de 3 a 8 g/l de ácido sulfúrico, 50 a 150 mg/l de fluoruro libre y 1 a 3 g/l de tensioactivo no iónico.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque para el caso del pretratamiento de las piezas de trabajo para el moldeado sin viruta, antes del proceso de conformado se aplica un lubricante.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque antes del tratamiento permanente protector contra la corrosión, se realizan tratamientos de limpieza y enjuague con agua o tratamientos de limpieza, de enjuague con agua y de activación.
- 5 12. Solución acuosa ácida para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio caracterizada porque es libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 15:1 a 3,5:1, en donde la solución contiene de 100 a 800 mg/l de Zr y 30 a 100 mg/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 2,5 a 4,5, en donde la solución acuosa ácida contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico.
- 10 13. Concentrado a partir del cual mediante dilución con agua o una solución acuosa y, dado el caso, ajuste del valor de pH, es obtenible una solución de acuerdo con la reivindicación 12.
- 15 14. Solución acuosa ácida para el pretratamiento de piezas de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio caracterizada porque es libre de cromo y contiene Zr como fluoruro complejo y Mo como molibdato en una relación en peso (calculada como Zr metálico/Mo metálico) de Zr:Mo de 2:1 a 1:2, en donde la solución contiene de 0,4 a 7,5 g/l de Zr y 0,4 a 7,5 g/l de Mo (calculados como Zr metálico/Mo metálico) y exhibe un valor de pH de 1,0 a 3,0, en donde la solución acuosa ácida contiene adicionalmente por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en ácido poli(met)acrílico, copolímeros de ácido (met)acrílico, ácido polivinilfosfónico, copolímeros de ácido vinilfosfónico y copolímeros de ácido maleico.
- 20 15. Concentrado a partir del cual mediante dilución con agua o con una solución acuosa y, dado el caso, ajuste del valor de pH, es obtenible una solución de acuerdo con la reivindicación 14.
16. Pieza de trabajo con una superficie de aluminio o aleaciones de aluminio caracterizada porque fue pretratada con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.