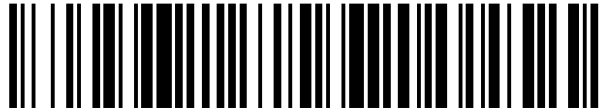


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 572**

51 Int. Cl.:

C23C 22/73	(2006.01)
C23G 1/24	(2006.01)
C23G 1/26	(2006.01)
C23F 11/167	(2006.01)
C23C 22/18	(2006.01)
C23C 22/83	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2021 PCT/EP2021/064968**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2021 WO21249880**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2021 E 21729905 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 4165231**

54 Título: **Composiciones acuosas de decapado y su uso**

30 Prioridad:

10.06.2020 EP 20179332

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2025

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.00%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**MOHR, ANNA, VERENA;
SIX, MARCELL y
KHELFALLAH, NAWEL, SOUAD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 008 572 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

Composiciones acuosas de decapado y su uso

5 La presente invención se refiere a una composición de decapado acuosa y neutra para la eliminación de óxido e incrustaciones en un método de decapado de sustratos metálicos y a un concentrado para producir tales composiciones. La presente invención se refiere además a tal método y al uso de las composiciones para el decapado de superficies metálicas. Asimismo, la invención se refiere a un método para el recubrimiento de sustratos metálicos, particularmente para mejorar la protección contra la corrosión.

10

Antecedentes de la invención

15 La no eliminación de las capas de óxido y otros residuos después del tratamiento térmico de los sustratos metálicos típicamente plantea problemas en los pasos de recubrimiento de conversión subsiguientes, resultando en una menor adherencia de las capas de recubrimiento subsiguientes, particularmente de las capas de recubrimiento obtenidas mediante recubrimiento por electrodeposición catódica, reduciendo así la protección contra la corrosión.

20 Por lo tanto, en general, y particularmente en la industria del automóvil, se usan soluciones acuosas de limpieza y decapado con valores de pH bastante extremos antes del recubrimiento de conversión. Un problema típicamente asociado a las soluciones de decapado muy ácidas es que después de aclarar la superficie hay una tendencia a la formación de una película de óxido. Asimismo, cuando se usan composiciones muy ácidas o muy alcalinas, deben observarse requisitos más estrictos de seguridad laboral e industrial y de seguridad en el transporte. Asimismo, tales composiciones decapantes son más agresivas para los sustratos metálicos que se van a decapar y para el equipo.

25

30 Para superar tales problemas, en los últimos años se ha desarrollado un número cada vez mayor de composiciones fluidas y neutras para la eliminación de óxido e incrustaciones, adecuadas para metales y aleaciones ferrosos y no ferrosos, y aplicables en métodos de inmersión, métodos de inundación y métodos de pulverización. Son adecuados para eliminar las capas de óxido de las superficies metálicas que aparecen tras las operaciones de desbarbado térmico, corte por láser y soldadura. Tales composiciones de decapado neutras tienen muchas ventajas en comparación con las composiciones de decapado a base de ácidos minerales o las composiciones fuertemente alcalinas. Al contrario que los ácidos y las bases fuertes, su manipulación es mucho más sencilla y a menudo es posible limpiar y decapar las superficies en un único paso del proceso. Por lo tanto, a menudo puede omitirse un paso de limpieza adicional.

35

40 Particularmente, las composiciones neutras basadas en ácidos fosfónicos tales como el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico o los ácidos aminofosfónicos se usan para los fines mencionados, porque se sabe que son agentes complejantes incluso en un entorno esencialmente neutro. El término "neutro", como se usa en la presente, se refiere a composiciones acuosas que tienen un valor de pH a 55 °C de aproximadamente 5 a aproximadamente 9, y así abarca composiciones acuosas ligeramente ácidas así como ligeramente alcalinas.

40

45 Por otra parte, los fosfonatos no son típicamente la primera elección, cuando se trata de limpiar y decapar superficies metálicas de diferente composición metálica. Esto es particularmente importante cuando los sustratos metálicos de diferente composición deben limpiarse y decaparse con la misma composición de limpieza y decapado uno después del otro o al mismo tiempo, en el caso del decapado de componentes metálicos preensamblados de diferente composición metálica, tal como particularmente el acero y el acero galvanizado. Esto se debe a que las soluciones de limpieza y decapado a base de fosfonatos carecen a menudo de una pérdida de peso de decapado equilibrada para diferentes sustratos, y tienen una efectividad significativamente diferente en las superficies a limpiar y decapar, dependiendo del tipo de metal o aleación.

50

55 WO 2013/156396 A1 se refiere a la mejora del rendimiento de limpieza de los detergentes o agentes de limpieza que contienen proteasa con respecto a la suciedad sensible a la proteasa. Estos agentes limpiadores se basan en la actividad de las proteasas. WO 2013/156396 A1 divulga que se sabe que los detergentes que contienen proteasas muestran un mejor rendimiento de limpieza cuando contienen polímeros cargados negativamente. Sin embargo, en los detergentes que contienen grandes cantidades de tensioactivos, su combinación con polímeros cargados negativamente resulta problemática. Para superar los problemas asociados con el mismo, se añadieron fosfonatos específicos. También se menciona que pueden emplearse mezclas de fosfonatos. Sin embargo, no se mencionan combinaciones específicas. Además, los concentrados de detergente divulgados en el Ejemplo 1 de WO 2013/156396 A1 contienen una cantidad comparativamente baja de agua, mientras que el detergente en su forma de uso contiene más de 99,8 % en peso de agua. Ni el valor de pH de estas composiciones está optimizado ni están hechas para eliminar óxidos metálicos de sustratos metálicos, ya que su objeto es limpiar textiles y no decapar superficies metálicas.

60

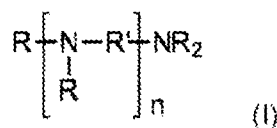
65 EP 2 090 676 A1 divulga un método para eliminar óxido y/o productos de corrosión de un sustrato metálico, en particular acero inoxidable, y una composición acuosa de decapado que contiene un agente reductor y un ácido fosfónico como agente quelante.

DE 10 2014 203412 A1 divulga un método para decapar y pasivar simultáneamente superficies de acero inoxidable mediante contacto con una composición acuosa que comprende una mezcla de ácido hidroxietilaminodi(metilenfosfónico) (HEMPA, por sus siglas en inglés) y ácido aminoalquilfosfónico, y un agente oxidante.

5 En consecuencia, existe una necesidad continua de composiciones acuosas neutras mejoradas que proporcionen un comportamiento de decapado mejorado y particularmente equilibrado cuando se usan sobre diferentes sustratos y que no afecten negativamente a los subsecuentes procesos de recubrimiento por conversión. Particularmente, no debe deteriorarse la adherencia de las capas de recubrimiento subsecuentes, tales como las
10 capas de recubrimiento por electrodeposición, las capas de relleno, las capas de fondo y/o las capas de barniz transparente.

Breve descripción de la invención

15 Esta necesidad se satisfizo al proporcionar una composición acuosa que tiene un valor de pH a 55 °C en el rango de 5 a 9, que contiene al menos dos derivados amino del ácido organofosfónico diferentes de fórmula (I)



en donde

20 los residuos R independientemente entre sí son CH₂-PO(OR'')₂,
los residuos R' independientes entre sí son residuos de alqueno con 2 a 4 átomos de carbono,
los residuos R'', independientemente entre sí, son H, Na, K, Li o NH₄; y
n es un número entero de 0 a 4;
y en donde los al menos dos derivados amino organofosfónicos diferentes difieren en el valor de n; y en donde la
25 cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) contenidos en la composición está en el rango de 1,0 a 8,0 en peso, basada en el peso total de la composición y calculada como ácido libre.

En lo sucesivo, tal composición se denomina "composición de acuerdo con la invención" o "composición de decapado de acuerdo con la invención".

30 La presente invención proporciona además un concentrado que contiene los ingredientes de la composición de acuerdo con la invención en una concentración más alta, que permite la preparación de la composición de acuerdo con la invención en el lugar, donde se necesita, por dilución con un diluyente que comprende agua y opcionalmente disolventes orgánicos y, si es necesario, ajustando subsecuentemente el valor del pH.

35 La invención proporciona además un método para decapar un sustrato metálico que comprende al menos un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la invención.

En lo sucesivo, este método se denominará "método de decapado de acuerdo con la invención".

40 Otro objeto de la presente invención es un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende al menos

45 (a) el método de decapado de acuerdo con la invención, seguido de
(b) un paso de recubrimiento del sustrato metálico así decapado con una composición de recubrimiento de conversión, opcionalmente seguido de
(c) un paso de aplicación de una composición de recubrimiento por electrodeposición; y, opcionalmente, seguido de
(d) uno o varios pasos de aplicación de otra u otras composiciones de recubrimiento.

50 En lo sucesivo, este método se denominará "método de recubrimiento de acuerdo con la invención".

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención para el decapado de sustratos metálicos.

55 En lo sucesivo, este uso se denominará "uso de acuerdo con la invención".

Descripción detallada

Composición de acuerdo con la invención

60 Dado que la composición de acuerdo con la presente invención es una composición acuosa, el ingrediente principal es el agua. Preferiblemente, el contenido de agua, basado en el peso total de la composición, está en el rango de

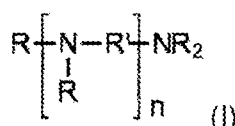
70 % en peso a 99 % en peso, más preferiblemente de 80 % en peso a 98 % en peso, aún más preferiblemente de 90 % en peso a 97,5 % en peso, y más preferiblemente de 95 % a 97,5 % en peso.

La composición de acuerdo con la presente invención también puede contener cantidades menores de uno o más disolventes orgánicos que son preferiblemente miscibles con agua o se disuelven en ella. Preferiblemente su cantidad es igual o menor a 10 % en peso, más preferiblemente menor a 5 % en peso y aún más preferiblemente menor a 3 % en peso o menor a 1 % en peso, basado en el peso total de la composición de acuerdo con la presente invención. Preferiblemente, el único disolvente usado en la composición de acuerdo con la presente invención es el agua.

Las composiciones de acuerdo con la invención son preferiblemente soluciones acuosas o dispersiones acuosas, más preferiblemente soluciones acuosas.

Derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I)

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que, a diferencia del uso de ácidos organofosfónicos no amino y del uso de un solo tipo de derivados de ácido organofosfónico de fórmula (I) en composiciones de decapado, es muy ventajoso usar mezclas de al menos dos derivados de ácido organofosfónico amino diferentes de fórmula (I)



en donde

los residuos R independientemente entre sí son CH₂-PO(ORⁿ)₂,

los residuos R' independientes entre sí son residuos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

los residuos Rⁿ, independientemente entre sí, son H, Na, K, Li o NH₄; y

n es un número entero de 0 a 4;

y en donde los al menos dos derivados amino organofosfónicos diferentes difieren en el valor de n, en las composiciones decapantes de acuerdo con la invención.

Las composiciones de acuerdo con la invención proporcionan generalmente un decapado más equilibrado, cuando se usan para decapar diferentes sustratos metálicos. La extensión del decapado puede compararse entre diferentes sustratos mediante la determinación de la pérdida de peso por decapado.

La pérdida de peso por decapado es la pérdida de material en g/m² en el proceso de decapado. La cantidad no debe ser ni demasiado baja, lo que indicaría un decapado insuficiente, ni demasiado alta, lo que indicaría un tratamiento de la superficie demasiado duro, aumentando así el riesgo de dañar la superficie del sustrato, dando lugar a una superficie irregular y causando así una adhesión inferior de las subsecuentes capas de recubrimiento.

Una pérdida de peso suficiente para el decapado comienza preferiblemente en aproximadamente 0,5 g/m² y no debe exceder preferiblemente de aproximadamente 2,5 g/m², aunque pueden aceptarse excepciones de este rango dependiendo de la aplicación deseada. Un decapado equilibrado se obtiene típicamente, cuando la diferencia en la pérdida de peso por decapado (Δpwl, por sus siglas en inglés), comparando diferentes sustratos metálicos decapados con la misma composición decapante, no es preferiblemente mayor a aproximadamente 0,6 g/m², aún más preferiblemente no mayor a 0,4 g/m² y muy preferiblemente no mayor a 0,3 o 0,2 g/m². La pérdida de peso por decapado, particularmente los valores antes mencionados y el (Δpwl) se determinan como se describe en la parte experimental de la solicitud. Los valores de pérdida de peso por decapado y los valores Δpwl mencionados anteriormente, se aplican preferiblemente al CRS (acero laminado en frío, por sus siglas en inglés) y al HDG (acero galvanizado en caliente, por sus siglas en inglés) y la comparación de ambos. Sin embargo, las composiciones decapantes de acuerdo con la invención también son adecuadas para otros sustratos.

Resultó particularmente sorprendente que en la composición de acuerdo con la invención pudieran usarse derivados de ácido organofosfónico de fórmula (I), los cuales, si se usan solos causan una pérdida de peso por decapado inaceptablemente alta, mientras que cuando se usan en mezcla con al menos otro derivado de ácido organofosfónico de fórmula (I) resulta un decapado más equilibrado.

Los derivados amino organofosfónicos del ácido comprendidos en las composiciones de acuerdo con la invención son los de fórmula (I)



en donde

los residuos R independientemente entre sí son $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OR}^n)_2$,
 los residuos R' independientes entre sí son residuos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,
 los residuos R", independientemente entre sí, son H, Na, K, Li o NH_4 ; y
 n es un número entero de 0 a 4.

5 Para proporcionar composiciones acuosas de acuerdo con la presente invención que tengan un valor de pH a 55 °C que esté en el rango de 5 a 9, podría ser necesario neutralizar al menos algunos de los átomos de hidrógeno ácidos presentes en el residuo $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$, de los ácidos libres, si se emplean ácidos libres, formando así sales alcalinas o sales de amonio de los ácidos amino organofosfónicos. Esto se hace preferiblemente *in situ*, es decir,
 10 en la composición ya acuosa mediante ajuste del pH con KOH, NaOH, LiOH y/o NH_4OH , particularmente preferiblemente con soluciones acuosas de estas bases. Sin embargo, también es posible preparar las sales con antelación y disolverlas en el medio acuoso. Los R" más preferidos se seleccionan independientemente de H, K y Na.

15 En la fórmula (I) se prefiere además que R' sea un alquileo con 2 o 3 átomos de carbono, más preferiblemente R' es CH_2CH_2 .

Asimismo, n es preferiblemente un número entero de 0 a 3, aún más preferiblemente n = 0, 1 o 2 y más preferiblemente 0 o 1. En este último caso, en uno de los dos derivados amino diferentes del ácido organofosfónico
 20 n = 0, mientras que en el otro n = 1.

Aunque todas las definiciones de R, R', R" y n pueden combinarse independientemente, es particularmente preferible que los residuos R independientemente entre sí sean $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OR}^n)_2$, los residuos R' independientemente entre sí sean residuos de alquileo con 2 o 3 átomos de carbono, los residuos R"
 25 independientemente entre sí sean H, Na o K; y n sea un número entero de 0 a 3.

Los residuos R más preferidos independientemente entre sí son $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OR}^n)_2$, los residuos R' son CH_2CH_2 , los residuos R" independientemente entre sí son H, Na o K; y n es 0, 1 o 2 aún más preferido n = 0 o 1.

30 Los ejemplos de ácidos aminofosfónicos particularmente preferidos y sus sales son el ácido aminotris(metilenfosfónico) (es decir, R = $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$, R' = CH_2CH_2 y n = 0), el ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (es decir, R = $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$, R' = CH_2CH_2 y n = 1) y el ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico) (es decir, R = $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$, R' = CH_2CH_2 y n = 2) y sus sales de Li, K, Na y amonio. Entre las sales de estos ácidos amino fosfónicos ejemplificados se prefieren las sales de sodio y/o
 35 potasio.

En general, se ha observado que, al usar diferentes derivados del ácido amino fosfónico de fórmula (I), se obtiene un decapado particularmente equilibrado si los diferentes valores de n no difieren en más de 2, mejor en no más de 1. Así, si se usan solamente dos derivados amino fosfónicos diferentes de fórmula (I), se prefiere que $\Delta n = 1$ o
 40 2, preferiblemente $\Delta n = 1$.

Valor de pH

45 Las composiciones acuosas de acuerdo con la presente invención tienen un valor de pH (determinado a 55 °C) en el rango de 5 a 9, preferiblemente de 5,5 a 8,5, más preferiblemente de 6,0 a 8,0 y más preferiblemente de 6,5 a 7,5.

Cantidades de derivados amino del ácido organofosfónico

50 Las composiciones de acuerdo con la invención tienen que contener al menos dos derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I), que difieran en el valor de n. En otras palabras, los al menos dos derivados del ácido amino organofosfónico solamente se consideran diferentes en el sentido de la definición anterior, cuando difieren en el valor de n. Si n es el mismo para dos sales del ácido amino organofosfónico y una de ambas es una sal de sodio, mientras que la otra es una sal de potasio, no se cumple el requisito de la definición
 55 anterior. Lo mismo se aplica a los derivados amino organofosfónicos que difieren en el residuo R' aunque tengan el mismo valor de n. El término "derivados" en "derivados amino organofosfónicos" incluye los ácidos libres (es decir, R" = H).

60 La cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) que tengan el mismo valor de n está en el rango preferiblemente de 0,5 a 4,0 % en peso, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso y más preferiblemente de 1,2 a 2,5 % en peso, basado en el peso total de la composición de acuerdo con la invención y calculado como ácido libre (es decir, R = $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$).

65 Todos los rangos de % en peso usados en el contexto de la memoria descriptiva total no solamente se aplican a la definición más amplia del ingrediente o ingredientes respectivos, sino también a cualquier otra realización preferida del ingrediente o ingredientes.

La cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) contenidos en la composición de acuerdo con la invención está en el rango de 1,0 a 8,0 % en peso, más preferiblemente de 1,5 a 6,0 % en peso, e incluso más preferiblemente de 2,0 a 5,0 % en peso, tal como de 2,2 a 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de la invención y calculado como ácido libre (es decir, $R = CH_2-PO(OH)_2$).

5

Relaciones en peso de los derivados amino del ácido organofosfónico

La relación en peso de la suma de derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) que poseen el mismo valor de n a la suma de derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) que tienen un valor de n diferente, pero dentro de este grupo idéntico, está preferiblemente en el rango de 1:4 a 4:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1, aún más preferiblemente de 1:2 a 2:1 para cualquier combinación de dos valores diferentes de n . Las relaciones en peso se calculan para la forma ácida libre de los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I).

10

En otras palabras, si solamente están presentes un primer compuesto y un segundo compuesto, teniendo el primer compuesto un valor particular de n y el segundo compuesto otro valor particular de n , deberán respetarse las relaciones en peso mencionadas. Si hay otro tercer compuesto, la relación entre el primer compuesto y el tercero, así como entre el segundo compuesto y el tercero, también debe respetar las relaciones en peso mencionadas.

15

Otros ingredientes

20

Las composiciones de la presente invención pueden contener además otros ingredientes tales como aditivos, siendo dichos ingredientes necesariamente diferentes de los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I). Los demás ingredientes también difieren del agua y los disolventes orgánicos.

25

Si están presentes, tales aditivos típicamente no interfieren con el efecto de decapado proporcionado por las composiciones de la presente invención, pero añaden otras propiedades tales como un periodo de validez mejorado, por ejemplo, obtenido al añadir conservantes; o un efecto de limpieza o desengrasado integrado, por ejemplo, obtenido al añadir tensioactivos, preferiblemente tensioactivos no iónicos.

30

Sin embargo, resultó sorprendente que se pudieran emplear pequeñas cantidades de copolímeros aleatorios de acetato de vinilo y pirrolidona de vinilo en la composición de acuerdo con la invención para ajustar el grado de decapado sin cambiar las cantidades de agentes decapantes. El término "copolímero" como se usa en la presente se refiere a polímeros compuestos de al menos dos monómeros diferentes, preferiblemente dos monómeros diferentes o tres monómeros diferentes (terpolímeros). Tales copolímeros aleatorios de acetato de vinilo-pirrolidona de vinilo poseen preferiblemente una relación molar de acetato de vinilo a pirrolidona de vinilo de 30:70 a 70:30, más preferiblemente de 30:70 a 60:40 y aún más preferiblemente de 30:70 a 50:50, tal como 40:60. Típicamente son preparados por polimerización de radicales libres. Como los monómeros llevan un único grupo polimerizable, los copolímeros son copolímeros lineales. Preferiblemente, el peso molecular promedio medio en peso M_w (por sus siglas en inglés) de los copolímeros, determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), está en el rango de 15.000 a 100.000, más preferiblemente de 20.000 a 90.000, aún más preferiblemente de 30.000 a 80.000, tal como de 50.000 a 70.000 g/mol. La GPC puede realizarse de acuerdo con la norma DIN 55672-3:2016-03. La polidispersidad de los copolímeros M_w/M_n está preferiblemente en el rango de 3 a 7, más preferiblemente de 4 a 6.

35

40

También es posible usar copolímeros, que solamente difieren de los copolímeros de acetato de vinilo-pirrolidona de vinilo mencionados anteriormente en que preferiblemente de 0 a 10 % en mol, más preferiblemente de 1 a 8 % en mol, y más preferiblemente de 1 a 5 % en mol de la cantidad combinada acetato de vinilo y pirrolidona de vinilo se sustituyen por un tercer monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado entre monómeros de vinilo, monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato. Los anteriores rangos de peso molecular promedio también se aplican a estos copolímeros.

50

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención no contienen polímeros cargados negativamente, es decir, aniónicos, tales como sales de ácido poli(met)acrilico y/o polímeros que contienen ácido maleico o policarboxilatos.

55

A diferencia de las composiciones de limpieza doméstica, tales como los detergentes, particularmente los detergentes para ropa, las composiciones de acuerdo con la presente invención no contienen proteasas, preferiblemente ninguna enzima, porque la acción de decapado difiere claramente de la reacción de escindir enzimática tal como escindir la suciedad y/o contaminaciones basadas en proteínas.

60

Preferiblemente, la cantidad total de ingredientes adicionales, que difieren de los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I), es menor a 50 % en peso, más preferiblemente menor a 40 % en peso, aún más preferiblemente menor a 30 % en peso o menor a 20 % en peso, tal como menor a 10 % en peso de la cantidad combinada de ingredientes consistente en los ingredientes adicionales y los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I).

65

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención no contienen otros agentes decapantes o agentes quelantes de iones metálicos además de los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I).

Concentrado de acuerdo con la invención

5

La presente invención se refiere además a un concentrado que comprende un medio líquido compuesto de agua y/o disolventes orgánicos, los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) y cualquier otro ingrediente de la composición de acuerdo con la invención. La suma de la cantidad de derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) y los ingredientes adicionales opcionalmente contenidos está preferiblemente en el rango de 10 % en peso a 90 % en peso del peso total del concentrado, más preferiblemente de 20 % en peso a 90 % en peso, aún más preferiblemente de 30 % en peso a 90 % en peso o de 40 % en peso a 90 % en peso, y más preferiblemente de 50 % en peso a 90 % en peso, basado en el peso total del concentrado.

10

Los concentrados de acuerdo con la invención preferiblemente no contienen proteasas y son preferiblemente libres de enzimas.

15

Un concentrado permite la preparación de la composición de acuerdo con la presente invención donde sea necesario, diluyendo con un diluyente que comprenda agua y opcionalmente disolventes orgánicos y, si es necesario, seguido de un ajuste subsecuente del valor de pH a 55 °C en el rango de 5 a 9, preferiblemente de 5,5 a 8,5, más preferiblemente de 6,0 a 8,0 y más preferiblemente de 6,5 a 7,5. El concentrado es preferiblemente un concentrado acuoso.

20

Preferiblemente, la relación de dilución es de 1:1 (volumen del concentrado:volumen del diluyente) a 1:50, más preferiblemente de 1:2 a 1:10 y más preferiblemente de 1:3 a 1:5.

25

El uso de tales concentrados reduce la necesidad de grandes capacidades de almacenamiento y facilita el transporte a los lugares de uso.

Método de decapado de acuerdo con la invención

30

El método de decapado de acuerdo con la presente invención incluye al menos un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención.

Sustrato metálico

35

El término "sustrato metálico" como se usa en la presente incluye sustratos de cualquier forma, tales como sustratos metálicos planos como paneles simples o bobinas, pero también sustratos metálicos con formas complejas como carrocerías de automóviles o partes de las mismas. El término "metálico" como se usa en la presente comprende los metales puros y las aleaciones metálicas. Los ejemplos particularmente preferidos de metales y aleaciones son el acero laminado en frío, el acero galvanizado tal como el acero galvanizado en caliente o el acero galvanizado electrolíticamente y el aluminio y sus aleaciones. Los sustratos particularmente preferidos son el acero laminado en frío y el acero galvanizado, tal como el acero galvanizado en caliente. Asimismo, el término "sustrato" también incluye partes metálicas premontadas, siendo las partes metálicas del mismo metal o aleación o las piezas metálicas de al menos dos metales o aleaciones diferentes (capacidad multimetal del método).

40

45

Contacto del sustrato metálico con una composición de acuerdo con la invención

El paso de poner en contacto un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la invención es preferiblemente un paso seleccionado de los pasos de

50

- (a) sumergir un sustrato metálico en una composición de acuerdo con la invención,
- (b) inundar un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la invención; y
- (c) pulverizar un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la invención.

55

Mientras está en contacto con el sustrato metálico, la composición puede agitarse, por ejemplo, por oscilación y similares.

El sustrato metálico se pone en contacto preferiblemente con la composición de acuerdo con la invención por un rango de 1 a 15 minutos, más preferiblemente un rango de 3 a 12 minutos y más preferiblemente un rango de 5 a 10 minutos.

60

La temperatura de la composición de acuerdo con la invención durante el paso de contacto con el sustrato metálico está preferiblemente en el rango de 20 a 70 °C, más preferiblemente de 30 a 65 °C, y más preferiblemente de 40 a 60 °C, tal como de 50 a 60 °C.

65

Teniendo en cuenta el mantenimiento de la temperatura de la composición de acuerdo con la invención en los rangos anteriores y la optimización del área de contacto del sustrato durante el contacto, es más preferible contactar el sustrato metálico sumergiendo el sustrato metálico en la composición de acuerdo con la invención.

5 Otros pasos opcionales del método de decapado de acuerdo con la invención

El método de decapado de acuerdo con la invención puede comprender uno o más pasos previos al menos un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención.

10 Cabe destacar que los pasos adicionales opcionales que se describen a continuación no son necesariamente los únicos pasos opcionales posibles en el método de decapado de acuerdo con la invención. Particularmente, cualquier otro paso de limpieza, enjuague y/o secado puede llevarse a cabo adicionalmente a los pasos opcionales preferidos, si se desea.

15 Particularmente, el método de decapado puede comprender, antes del al menos un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención (iv), al menos un paso de limpieza (i) seguido preferiblemente de al menos un paso de enjuague (ii), aún más preferiblemente seguido de dos pasos de enjuague (ii) y (iii).

20 Por lo tanto, un método de decapado preferido de acuerdo con la presente invención comprende

- (i) un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de limpieza, seguido opcionalmente de
- (ii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una primera composición de enjuague, seguido
- 25 (iii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una segunda composición de enjuague, seguido de
- (iv) un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención.

30 El paso (i) de contacto del sustrato metálico con una composición limpiadora puede llevarse a cabo de la misma manera que el paso de poner en contacto el sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención, excepto que se usa la composición limpiadora en lugar de la composición de acuerdo con la presente invención. Las más preferidas son la limpieza por pulverización y/o la limpieza por inmersión. La temperatura de la composición limpiadora usada en el paso (i) está preferiblemente en el rango de 20 a 70 °C, más preferiblemente de 30 a 65 °C, y más preferiblemente de 40 a 60 °C, tal como 45 a 60 °C. La duración del contacto del sustrato

35 metálico con la composición limpiadora está preferiblemente en el rango de 0,5 min a 15 min, más preferiblemente de 1 min a 10 min, y más preferiblemente de 3 min a 5 min.

La composición limpiadora tiene preferiblemente un valor de pH alcalino en el rango de 8 a 12, más preferiblemente de 9 a 11, tal como de 10 a 11 y contiene preferiblemente al menos uno de cáusticos, fosfonatos, tensioactivos y

40 agentes complejantes.

Los agentes de limpieza adecuados están, por ejemplo, comercialmente disponibles por Chemetall GmbH (Frankfurt, Alemania) bajo el nombre comercial Gardoclean®.

45 Los pasos de enjuague (ii) y (iii) se realizan preferiblemente por pulverización o inmersión, preferiblemente por inmersión, de las respectivas composiciones de enjuague. Las composiciones de enjuague son típicamente agua o agua que contiene ingredientes diluidos del paso de tratamiento anterior debido al inevitable arrastre del baño anterior, si se elige la aplicación por inmersión.

50 La primera composición de enjuague tiene preferiblemente un valor de pH en el rango de 9 a 12, debido al arrastre de la composición de limpieza anterior y contiene preferiblemente todos los ingredientes de la composición de limpieza, pero diluidos en agua.

La segunda composición de enjuague tiene preferiblemente un valor de pH en el rango de 8 a 11, debido al arrastre de las primeras composiciones de enjuague y contiene preferiblemente todos los ingredientes de la primera

55 composición de enjuague, pero diluidos en agua.

Los pasos de enjuague también pueden realizarse solamente con agua, particularmente en experimentos a escala de laboratorio.

60

La secuencia anterior de pasos (i) a (iv) es también una realización preferida del paso (a) del método para el recubrimiento de acuerdo con la invención.

65 El método de decapado de acuerdo con la invención también puede comprender uno o más pasos subsecuentes al al menos un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención (iv), a saber, uno o más pasos de enjuague (v) a (vii).

Por lo tanto, un método de decapado preferido de acuerdo con la presente invención también puede comprender

- (iv) un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención, seguido de
- (v) un paso de enjuague del sustrato metálico con una tercera composición de enjuague, seguido opcionalmente de
- (vi) un paso de enjuague del sustrato metálico con una cuarta composición de enjuague, y opcionalmente seguido de
- (vii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una quinta composición de enjuague.

Los pasos de enjuague (v), (vi) y (vii) se realizan preferiblemente por pulverización o inmersión aplicando las respectivas composiciones de enjuague. Las composiciones de enjuague pueden estar compuestas solamente de agua, pero típicamente son las composiciones diluidas en agua de los respectivos pasos anteriores debido al arrastre de los respectivos pasos anteriores. La realización de los pasos de enjuague (v) a (vii) es particularmente preferible si el método de decapado de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo de forma continua. En tal caso, se produce una acumulación de compuestos de hierro en la composición de decapado si se decapan sustratos metálicos que contienen hierro. Tal compuesto de hierro puede lavarse en los respectivos pasos de enjuagar.

La secuencia anterior de pasos (iv) a (vii) es también una realización preferida del paso (a) del método para el recubrimiento de acuerdo con la invención.

Para mantener tales compuestos de hierro en solución, se prefiere que la tercera composición de enjuague tenga preferiblemente un valor de pH ácido en el rango de 1 a 3 y, preferiblemente, contenga además los ingredientes de la composición de decapado anterior, pero diluidos en agua.

Para evitar la formación de una película de óxido después del enjuague ácido, la cuarta composición de enjuague tiene preferiblemente un valor de pH alcalino en el rango de 9 a 12 y contiene preferiblemente cáustico más un agente complejante. La formación de una película de óxido puede producirse particularmente si el método de decapado se ejecuta como un proceso continuo y este proceso se interrumpe y/o el tiempo entre los pasos se alarga demasiado.

Si el método de decapado de acuerdo con la presente invención va seguido particularmente de un paso de recubrimiento por conversión de fosfatos, se prefiere que la quinta composición de enjuague tenga preferiblemente un valor pH en el rango de 9 a 10 y contenga los ingredientes de la cuarta composición de enjuague, por arrastre, pero diluidos en agua.

Típicamente, antes de un paso de recubrimiento de conversión de fosfato se lleva a cabo un paso de activación y antes de este paso de recubrimiento de conversión no es preferible que el valor de pH de una composición de enjuague sea demasiado alto o demasiado bajo. Por lo tanto, es particularmente preferible que el valor de pH de la quinta solución de enjuague se encuentre en el rango ligeramente alcalino o neutro antes mencionado. Particularmente preferible en el paso (vii) es el enjuague con agua.

Por supuesto, todos los pasos anteriores al paso de poner en contacto un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención y los pasos subsecuentes al paso de poner en contacto un sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención pueden llevarse a cabo en combinación en el método de decapado de acuerdo con la presente invención.

En tal caso, el método de decapado de acuerdo con la invención comprende preferiblemente

- (i) un paso de contacto de un sustrato metálico con una composición de limpieza, seguido opcionalmente de
- (ii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una primera composición de enjuague, seguido opcionalmente de
- (iii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una segunda composición de enjuague, seguido de
- (iv) un paso de contacto del sustrato metálico con una composición de acuerdo con la presente invención, seguido de
- (v) un paso de enjuague del sustrato metálico con una tercera composición de enjuague, seguido opcionalmente de
- (vi) un paso de enjuague del sustrato metálico con una cuarta composición de enjuague, y opcionalmente seguido de
- (vii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una quinta composición de enjuague.

La composición limpiadora, las composiciones de enjuague y la composición de acuerdo con la invención se definen como se ha indicado anteriormente. La secuencia anterior de pasos (i) a (vii) es también una realización preferida del paso (a) del método para el recubrimiento de acuerdo con la invención.

Método de recubrimiento de acuerdo con la invención

Se proporciona además un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende al menos

- 5 (a) el método de decapado de acuerdo con la invención, seguido de
 (b) un paso de recubrimiento del sustrato metálico así tratado con una composición de recubrimiento de conversión, obteniendo una capa de recubrimiento de conversión, seguido opcionalmente de
 (c) un paso de aplicación de una composición de recubrimiento por electrodeposición que obtenga una capa de recubrimiento por electrodeposición; y, opcionalmente, seguido de
 10 (d) uno o varios pasos de aplicación de una o varias composiciones de recubrimiento adicionales para obtener una o varias capas de recubrimiento adicionales.

15 Cabe destacar que los pasos del método de recubrimiento de acuerdo con la invención descritos anteriormente no son necesariamente los únicos posibles en el método de recubrimiento de acuerdo con la invención. Si se desea, además de los pasos anteriores pueden realizarse particularmente otros pasos de enjuague, secado y/o curado.

Así, se prefiere tener al menos un paso de enjuague (b'') subsecuente al paso (b) y anterior al paso (c). También es preferible tener al menos un paso de enjuague (c'') seguido de un paso de curado (c''') subsecuente al paso (c).

20 Preferiblemente, el recubrimiento obtenido en el método de recubrimiento de acuerdo con la invención es un recubrimiento multicapa. Aún más preferiblemente, el recubrimiento obtenido en el método de recubrimiento de acuerdo con la invención es un recubrimiento que comprende una capa de recubrimiento de conversión, una capa de recubrimiento de electrodeposición y, preferiblemente, al menos una capa de recubrimiento adicional.

25 Paso (a)

Así, el método de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende, como paso de pretratamiento, al menos el paso (a), es decir, el método de decapado de acuerdo con la invención, particularmente al menos el paso (iv) del método de decapado de acuerdo con la invención.

30 Más preferiblemente el paso (a) comprendido en el método de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende los pasos (iv), (v), (vi) y (vii) del método de decapado de la invención.

35 Aún más preferiblemente, el paso (a) comprendido en el método de recubrimiento de la invención comprende los pasos (i) a (vii) del método de decapado de acuerdo con la invención.

Paso (b)

40 En general, en el paso (b) del método de recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede usarse cualquier composición de recubrimiento de conversión conocida.

Las composiciones de recubrimiento de conversión usadas en la presente invención son preferiblemente composiciones de recubrimiento de conversión ácidas.

45 Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento de conversión usadas en el método de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se seleccionan de

- 50 i. composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatos, tales como composiciones de fosfatado de zinc con Ni y composiciones de fosfatado sin Ni y composiciones de fosfatado de tricación, conteniendo las composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatos iones de zinc y al menos uno de iones de manganeso e iones de níquel,
 ii. composiciones de recubrimiento de conversión a base de organosilano que contengan al menos un organosilano y/o sus productos de hidrólisis y/o sus productos de condensación; y
 55 iii. composiciones pasivantes de recubrimiento de conversión que contengan al menos un compuesto seleccionado entre los grupos de compuestos de circonio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio.

60 Si se lleva a cabo un paso de conversión de fosfato, particularmente un paso de fosfatado de zinc o un paso de fosfatado de tricación como paso (b), se prefiere llevar a cabo un paso de activación adicional (a') después del paso (a) y antes del paso (b). Si se lleva a cabo, el paso de activación (a') se realiza poniendo en contacto el sustrato metálico subsecuentemente al paso (a) y previamente al paso (b) con una composición de activación. El contacto se realiza preferiblemente por inmersión, inundación o pulverización, como se describe para el contacto de un sustrato metálico con la composición de acuerdo con la invención. Preferiblemente, el sustrato metálico se pone en contacto por la aplicación por inmersión de la composición activadora. La duración del paso de contacto con la composición activadora está preferiblemente en el rango de 5 a 300 segundos, más preferiblemente de 10 a 200 segundos, y más preferiblemente de 20 a 90 segundos, tal como de 30 a 60 segundos. Las composiciones

o soluciones de activación están disponibles, por ejemplo, en Chemetall GmbH (Frankfurt, Alemania) bajo los nombres comerciales Gardolene® V y Gardolene® ZL.

5 Si se lleva a cabo un paso de activación, la composición de activación usada en el mismo contiene preferiblemente cristales de fosfato de zinc y/o cristales de fosfato de titanio, que facilitan la deposición de la capa de conversión de fosfato.

10 Si como paso (b) se lleva a cabo un paso de conversión de fosfato, particularmente un paso de fosfatado de zinc o un paso de fosfatado de tricación, se prefiere llevar a cabo un paso de pasivación adicional (b') después del paso (b) y antes del paso (c). Las composiciones de pasivación están, por ejemplo, disponibles en Chemetall GmbH (Frankfurt, Alemania) bajo el nombre comercial Gardolene® D.

15 Entre las composiciones fosfatantes de zinc, pueden emplearse composiciones que contengan Ni. Sin embargo, por razones medioambientales, se prefieren las composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatado de zinc libres de Ni, que contienen iones de Zn e iones de Mn. Otra variante de las composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatado de zinc son las denominadas composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatado de tricación que contienen iones de Zn, Mn y Ni. Las composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatos están disponibles, por ejemplo, en Chemetall GmbH (Frankfurt, Alemania) bajo el nombre comercial Gardobond®.

20 Las composiciones de recubrimiento de conversión a base de organosilano contienen preferiblemente al menos un organosilano, incluyendo el término "organosilano" sus productos de hidrólisis y productos de condensación, y opcionalmente compuestos seleccionados del grupo de los compuestos de circonio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio. Tales composiciones están, por ejemplo, disponibles en Chemetall GmbH (Frankfurt, Alemania) bajo el nombre comercial Oxasilan® para producir sistemas de película fina.

25 Las composiciones de recubrimiento de conversión pasivante contienen preferiblemente al menos un compuesto seleccionado de los grupos de compuestos de circonio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio, más preferiblemente un complejo fluorado de titanio, circonio y/o hafnio. Tales composiciones de recubrimiento de conversión contienen opcionalmente uno o más organosilanos el término "organosilano" incluyendo sus productos de hidrólisis y productos de condensación.

Paso (c)

35 En el paso (c) se aplica una composición de recubrimiento por electrodeposición a la capa de recubrimiento de conversión formada en el paso (b). Las composiciones de recubrimiento por electrodeposición son composiciones acuosas de recubrimiento que se aplican por inmersión, es decir, al sumergir el sustrato metálico decapado y recubierto por conversión en la composición acuosa de recubrimiento por electrodeposición eléctricamente conductora y aplicando una tensión directa entre el sustrato y un contraelectrodo.

40 La composición de recubrimiento por electrodeposición es una composición de recubrimiento por electrodeposición anódica o catódica, preferiblemente una composición de recubrimiento por electrodeposición catódica.

45 Las composiciones de recubrimiento por electrodeposición catódica se seleccionan preferiblemente entre composiciones de recubrimiento por electrodeposición de tipo epóxido y de tipo poli(met)acrilato. Se aplican de acuerdo con las especificaciones de los fabricantes de recubrimientos.

50 Subsecuentemente al paso (c) la capa de recubrimiento por electrodeposición formada es preferiblemente enjuagada (paso (c')) y curada (paso (c'')) de acuerdo con las especificaciones del fabricante de la pintura.

Paso (d) o Pasos (d)

55 Subsecuentemente al paso de recubrimiento por electrodeposición (c) es preferible aplicar una o más composiciones de recubrimiento adicionales. Tales composiciones de recubrimiento adicionales se seleccionan preferiblemente de composiciones de recubrimiento de base acuosa, composiciones de recubrimiento de base disolvente o composiciones de recubrimiento de curado por UV. No obstante, también pueden aplicarse las denominadas composiciones de recubrimiento en polvo.

60 Particularmente preferible es aplicar al menos una de las composiciones de recubrimiento de relleno, una composición de capa base y una composición de capa transparente. Si se aplica una pluralidad de capas de recubrimiento (es decir, al menos dos composiciones de recubrimiento), la aplicación puede llevarse a cabo húmedo sobre húmedo y posteriormente las capas de recubrimiento pueden curarse simultáneamente. Sin embargo, también es posible llevar a cabo pasos de secado y/o pasos de curado entre la aplicación de al menos algunas o todas las composiciones de recubrimiento, como puede usarse en el(los) paso(s) (d).

65 El método para el recubrimiento de sustratos metálicos de acuerdo con la invención proporciona recubrimientos

bien adherentes y resistentes a la corrosión, preferiblemente recubrimientos multicapa.

Uso de acuerdo con la invención

- 5 La invención proporciona además el uso de las composiciones de acuerdo con la invención para decapar sustratos metálicos, siendo los sustratos metálicos como se describe anteriormente.

10 Las composiciones y su uso proporcionan un decapado equilibrado y suave, pero suficientemente alto, si se aplican a diferentes sustratos metálicos, permitiendo así decapar diferentes sustratos metálicos con la misma composición decapante uno después del otro, o si se desea, en forma de partes premontadas que comprenden diferentes sustratos metálicos.

A continuación, la invención se explicará con más detalle al proporcionar ejemplos prácticos.

15 Ejemplos

Procedimientos de prueba

Determinación de la pérdida de peso en el decapado

20 Dos paneles de prueba de CRS (acero laminado en frío) y HDG (acero galvanizado en caliente) se pesaron en cada caso antes del tratamiento con una de las soluciones de decapado.

25 Después del decapado, todos los paneles se enjuagaron con agua desionizada, se secaron y se pesaron. La pérdida de peso causada por el tratamiento con solución de decapado (es decir, la pérdida de peso por decapado) representa en cada caso la eliminación de material. En cada caso se calculó el promedio de los tres paneles.

30 Preferiblemente, la pérdida de peso del decapado no debe exceder los 2,5 g/m², ya que es probable que se produzcan defectos en la superficie que resulten en una adherencia insuficiente de cualquier capa de recubrimiento subsecuente. Asimismo, es preferible que la pérdida de peso por decapado no sea menor a 0,5 g/m², ya que de lo contrario es probable que el decapado sea insuficiente.

35 Se consigue una pérdida de peso por decapado equilibrada para una composición de decapado específica, si la diferencia en la pérdida de peso por decapado para CRS y HDG es de 0,6 g/m² o menos y la pérdida de peso por decapado para ambos materiales está en el rango de 0,5 g/m² a 2,5 g/m².

Determinación del peso de la capa de recubrimiento de conversión

40 El peso de la capa de conversión de los sustratos metálicos fosfatados con zinc decapado se determina por análisis XRF (por sus siglas en inglés) y se expresa en g/m², calculado como P₂O₅.

En el caso de los sustratos metálicos fosfatados con zinc decapado, se supone que el peso de la capa de conversión es bueno, si no excede los 4,0 g/m² para CRS y si no excede los 3,5 g/m² para HDG.

45 El peso de la capa de conversión de los sustratos metálicos tratados con Oxasilan[®] decapado se determina por análisis XRF y se expresa en mg/m², calculado como Zr.

50 En el caso de los sustratos metálicos tratados con Oxasilan[®] 9832 decapado, se supone que el peso de la capa de conversión es bueno, si no excede los 150 g/m² para CRS y si no excede los 150 g/m² para HDG. Y, en el caso de los sustratos metálicos tratados con Oxasilan[®] 9810/2 decapado, se supone que el peso de la capa de conversión es bueno, si no excede los 200 g/m² para CRS y si no excede los 150 g/m² para HDG.

Prueba de adherencia transversal

55 Los sustratos metálicos decapados, recubiertos por conversión y recubiertos por electrodeposición se sometieron a la prueba de adherencia transversal de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409.

60 Si no se observa delaminación, los resultados se califican con "0", la delaminación completa se califica con "5". Todos los demás grados de delaminación se sitúan entre "0" y "5". Una delaminación aceptable se califica con "0" o "1". Los resultados son promedios de dos paneles.

Prueba de delaminación electroquímica

Los sustratos metálicos decapados, recubiertos por conversión y recubiertos por electrodeposición se sometieron a la prueba de delaminación electroquímica de acuerdo con la norma AA-0175 vigente de BMW.

La delaminación se mide en milímetros [mm]. Una delaminación aceptable es menor a 2 mm. Los resultados son promedios de dos paneles.

Ejemplos de preparación

Decapado de sustratos metálicos

Decapado para la determinación de la pérdida de peso del decapado

Los paneles de CRS (acero laminado en frío) y HDG (acero galvanizado en caliente) se limpiaron con una solución acuosa de Gardoclean® S5411 (20 g/L; valor de pH 10,5) a una temperatura de 55 °C por 3 min por pulverización y 5 min por inmersión. A continuación, los paneles se enjuagaron con agua que contenía los ingredientes del arrastre de la composición anterior (baño limpiador).

Dos paneles en cada caso se sumergieron por 10 minutos en un baño que contenía una de las composiciones de decapado inventivas I1 o I2; o una de las composiciones de decapado comparativas C1, C2 o C3 (ver la Tabla 1). Las composiciones eran soluciones acuosas de los compuestos A, B o C (Comparativas); o soluciones acuosas de mezclas inventivas de los compuestos B y C y opcionalmente D, como se muestra en la Tabla 1. Los baños tenían una temperatura de 55 °C. Los paneles se hicieron girar a una velocidad de 250 rpm.

Tabla 1

Composición de decapado	Compuesto(s)	Cantidad [% en peso]	valor de pH ¹
C1	A	1,3	7,5
C2	B	1,3	7,5
C3	C	1,3	7,5
I1	B	1,3	7,5
	C	1,3	
I2	B	1,3	7,5
	C	1,3	
	D	0,2	

¹ ajustado por la adición de una solución de KOH al 50 % en peso en agua; A: ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico; B: compuesto de fórmula (I) con R = CH₂-PO(OH)₂, R' = CH₂CH₂ y n = 0; C: compuesto de fórmula (I) con R = CH₂-PO(OH)₂, R' = CH₂CH₂ y n = 1; D: copolímero de acetato de vinilo y pirrolidona de vinilo (40:60) (relación molar).

Después de decapar los paneles, se sacaban de los baños y se enjuagaban con agua que contenía restos del paso anterior. Los paneles así decapados se secaron y usaron para determinar la pérdida de peso por decapado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Decapado como pretratamiento antes de realizar los pasos de recubrimiento

Otros paneles fabricados con CRS y HDG, respectivamente, se limpiaron y enjuagaron como se describe anteriormente y subsecuentemente se sumergieron por 5 y 10 minutos, respectivamente, en un baño que contenía una de las composiciones decapantes que se muestran en la Tabla 2. Las composiciones de decapado son soluciones acuosas inventivas de mezclas de los compuestos B y C (I3) y B y E (I4) en las cantidades respectivas. Los baños tenían una temperatura de 55 °C. La solución del baño se agitó a una velocidad de 250 rpm.

Tabla 2

Composición de decapado	Compuesto(s)	Cantidad [% en peso]	valor de pH ¹
I3	B	1,3	6,8
	C	1,3	
I4	B	1,3	6,8
	E	1,3	

¹ ajustado por adición de solución de KOH en agua; B: compuesto de fórmula (I) con R = CH₂-PO(OH)₂, R' = CH₂CH₂ y n = 0; C: compuesto de fórmula (I) con R = CH₂-PO(OH)₂, R' = CH₂CH₂ y n = 1; E: compuesto de fórmula (I) con R = CH₂-PO(OH)₂, R' = CH₂CH₂ y n = 2.

Los paneles así decapados se enjuagaron primero con agua ligeramente ácida y posteriormente con agua ligeramente alcalina antes del recubrimiento de conversión los sustratos metálicos así decapados se usaron humectados antes de llevar a cabo el recubrimiento de conversión.

Recubrimiento por conversión de sustratos metálicos decapados

5 Los paneles de prueba decapados hechos de CRS y HDG (decapados con la composición decapante de acuerdo con la Tabla 2) se pusieron en contacto en cada caso con una composición de recubrimiento de conversión a base de fosfato de zinc (disponible en Chemetall GmbH, Frankfurt, Alemania) o con una de dos composiciones de recubrimiento de conversión a base de silano diferentes (Oxsilan® 9832 u Oxsilan® 9810/2, ambas disponibles comercialmente en Chemetall GmbH, Frankfurt, Alemania).

10 Recubrimiento de conversión de fosfatado de zinc

Los paneles a recubrir con la composición de recubrimiento de conversión de fosfato de zinc se activaron con Gardolene® V 6559 (disponible comercialmente en Chemetall GmbH, Frankfurt, Alemania) al sumergir los paneles en una solución de 1 g/L de Gardolene® V 6559 por 30 a 60 s a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C).

15 El fosfatado de zinc se realizó por recubrimiento por inmersión de los paneles activados en Gardobond® 24 T (disponible comercialmente en Chemetall GmbH, Frankfurt, Alemania) por 3 min a 55 °C.

20 Subsecuentemente, los paneles recubiertos con la composición de recubrimiento de conversión de fosfato de zinc se pasivaron con Gardolene® D 6800/8 (disponible comercialmente en Chemetall GmbH, Frankfurt, Alemania) al sumergir los paneles en una solución de 2,1 g/L de Gardolene® D 6800/8 (pH 4,3) por 30 s a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C).

Recubrimiento de conversión a base de silano

25 Los paneles a recubrir con la composición de recubrimiento de conversión a base de silano no se activaron antes del recubrimiento de conversión, ni se pasivaron después del recubrimiento de conversión.

30 Para producir las capas de recubrimiento de conversión, los paneles decapados se sumergieron en un baño que contenía la composición de recubrimiento de conversión respectiva (Oxsilane® 9832 u Oxsilane® 9810/2) por 3 min a una temperatura de 32 °C.

Después del recubrimiento por conversión y antes del recubrimiento por electrodeposición, los sustratos metálicos recubiertos por conversión y decapados se enjuagaron en agua desionizada.

35 Los paneles así recubiertos por conversión se sometieron a la determinación del peso de la capa de conversión, como se describe anteriormente.

Recubrimiento por electrodeposición de sustratos metálicos decapados recubiertos por conversión

40 Los paneles CRS decapados y recubiertos por conversión se sometieron a un recubrimiento por electrodeposición con la composición de recubrimiento por electrodeposición CathoGuard® 800, disponible comercialmente en BASF Coatings GmbH (Münster-Hiltrup, Alemania).

45 Los paneles así recubiertos por electrodeposición se enjuagaron y secaron en el horno a una temperatura de 175 °C por 15 min y acabaron con un grosor de 18-22 µm antes de la prueba de corte transversal y la prueba de delaminación electroquímica descritas anteriormente.

Resultados de la prueba

50 La Tabla 3 muestra los resultados de la determinación de la pérdida de peso por decapado y confirma que las mezclas inventivas de al menos dos derivados amino organofosfónicos diferentes de fórmula (I) muestran un decapado suave, pero suficiente, todo ello en el rango de 0,8 g/m² a 1,2 g/m² tanto en CRS como en HDG, y un excelente equilibrio en la pérdida de peso por decapado de solamente 0,1 g/m² y 0,2 g/m².

55 Por el contrario, usar las soluciones de decapado que comprenden solamente un ácido organofosfónico (C1) o derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) (C2), muestran un decapado agresivo sobre HDG en ambos casos acompañado de un decapado desequilibrado o en el caso de C3 (solamente un derivado amino organofosfónico de fórmula (I)) un decapado insuficiente sobre HDG.

60 En el Ejemplo I2 se demuestra que la adición de un copolímero de acetato de vinilo y pirrolidona de vinilo es adecuada para afinar la pérdida de peso por decapado hasta valores ligeramente inferiores sin afectar a la Δpwl, lo que se desea en algunos casos.

Tabla 3

Composición de decapado	Pérdida de peso por decapado [g/m ²]		Δ Pérdida de peso por decapado [g/m ²]
	CRS	HDG	
C1	0,7	2,6	1,9
C2	0,7	7,5	6,8
C3	0,5	0,3	0,2
I1	1,1	1,2	0,1
I2	0,9	0,8	0,1

Los resultados mostrados en la Tabla 4 a continuación reflejan el peso de las capas de conversión de fosfato de zinc en g/m² calculado como P₂O₅ obtenido en paneles CRS y HDG, decapados por 5 y 10 min respectivamente. El valor objetivo es preferiblemente menor a 4 g/m² para CRS y menor a 3,5 g/m² para HDG, lo que se observa en todos los casos, cuando el decapado se lleva a cabo por 5 min. Cuando el decapado se llevó a cabo por 10 min, la composición I4 es ligeramente menos preferida, porque el valor objetivo se supera ligeramente, lo que demuestra que Δn = 1 es preferiblemente a Δn = 2 en las composiciones de acuerdo con la presente invención.

Tabla 4

Composición de decapado	Conversión Capa Peso/Conversión Fosfato de Zinc [g/m ²]	
	CRS (5 min/10 min)	HDG (5 min/10 min)
I3	3,7/3,4	3,1/3,1
I4	3,7/4,6	3,0/3,2

Los resultados mostrados en la Tabla 5 reflejan el peso de las capas de conversión Oxsilane[®] 9832 en g/m² calculado como Zr obtenido en paneles CRS y HDG, decapados por 5 y 10 min, respectivamente. El valor objetivo es preferiblemente menor a 100 g/m² para CRS y menor a 150 g/m² para HDG, lo que se observa en todos los casos, cuando el decapado se lleva a cabo por 5 y 10 min.

Tabla 5

Composición de decapado	Conversión Capa Peso/Oxsilan [®] 9832 Conversión [g/m ²]	
	CRS (5 min/10 min)	HDG (5 min/10 min)
I3	53/56	59/59
I4	82/59	66/67

Los resultados mostrados en la Tabla 6 reflejan el peso de las capas de conversión Oxsilane[®] 9810/2 en g/m² calculado como Zr obtenido en paneles CRS y HDG, decapados por 5 y 10 min, respectivamente. El valor objetivo es preferiblemente menor a 200 g/m² para CRS y menor a 150 g/m² para HDG, lo que se observa en todos los casos, cuando el decapado se lleva a cabo por 5 y 10 min.

Tabla 6

Composición de decapado	Conversión Capa Peso/Oxsilan [®] 9810/2 Conversión [g/m ²]	
	CRS (5 min/10 min)	HDG (5 min/10 min)
I3	131/147	124/128
I4	195/172	127/135

La Tabla 7 muestra los resultados de la prueba de adherencia transversal obtenidos para paneles CRS, decapados por 5 y 10 min, respectivamente, y recubiertos por conversión con Oxsilan[®] 9832 y Oxsilan[®] 9810/2, respectivamente, antes de aplicar, enjuagar, secar y curar una capa de recubrimiento por electrodeposición catódica CathoGuard[®] 800. Como muestran todos los ejemplos, no se observan fallos de adherencia en ninguna muestra.

Tabla 7

Composición de decapado	Resultados de la prueba de adherencia transversal después del recubrimiento por electrodeposición con CathoGuard [®] 800	
	CRS/Oxsilan [®] 9832 (5 min/10 min)	CRS/Oxsilan [®] 9810/2 (5 min/10 min)
	I3	0/0
I4	0/0	0/0

La Tabla 8 muestra los resultados de la prueba de delaminación electroquímica en paneles con recubrimiento CRS/Oxsilan[®] 9832.

Tabla 8

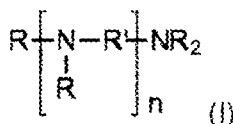
Composición de decapado	Delaminación electroquímica en [mm]
	CRS/Oxsilan [®] 9832 (5 min)
I3	< 1
I4	< 1

ES 3 008 572 T3

Así, las Tablas 7 y 8 muestran que las capas de recubrimiento aplicadas a los sustratos metálicos decapados inventivamente poseen una adhesión perfecta en la prueba de adhesión transversal, así como en la prueba de delaminación electroquímica. Un buen valor de deslaminación es un valor $< 2,0$ mm. Ambas muestras presentan valores muy buenos por debajo de 1 mm.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa con un pH a 55 °C en el rango de 5 a 9, que contiene al menos dos derivados amino organofosfónicos diferentes de fórmula (I)



en donde

los residuos R independientemente entre sí son CH₂-PO(ORⁿ)₂,

los residuos R' independientes entre sí son residuos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

los residuos Rⁿ, independientemente entre sí, son H, Na, K, Li o NH₄; y

n es un número entero de 0 a 4;

y en donde los al menos dos derivados amino organofosfónicos diferentes difieren en el valor de n; y

en donde la cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) contenidos en la composición está en el rango de 1,0 a 8,0 % en peso, basado en el peso total de la composición y calculado como ácido libre.

2. La composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R' es un alquileo con 2 o 3 átomos de carbono; Rⁿ se selecciona de H, K y Na; y n es un número entero de 0 a 3.

3. La composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, en donde R' es CH₂CH₂, Rⁿ se selecciona de H, K y Na; y n es 0, 1 o 2.

4. La composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un valor de pH de 6,0 a 8,0.

5. La composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) que tengan el mismo valor de n está en el rango de 0,5 a 4,0 % en peso, basado en el peso total de la composición y calculado como ácido libre.

6. La composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad de todos los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I) contenidos en la composición está en un rango de 1,5 a 6,0 % en peso, basado en el peso total de la composición y calculado como ácido libre.

7. La composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación en peso de la suma de derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) que tienen un valor particular de n a la suma de derivados amino organofosfónicos de fórmula (I) que tienen otro valor particular de n está en el rango de 1:4 a 4:1 para cualquier combinación de dos valores diferentes de n; las relaciones en peso se calculan para la forma de ácido libre de los derivados amino organofosfónicos de fórmula (I).

8. La composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un copolímero aleatorio de acetato de vinilo y pirrolidona de vinilo.

9. La composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la cantidad total de ingredientes adicionales, que difieren de los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I), es menor a 50 % en peso de la cantidad combinada de ingredientes consistentes en los ingredientes adicionales y los derivados amino organofosfónicos del ácido de fórmula (I).

10. Un método para decapar un sustrato metálico que comprende al menos un paso de contacto del sustrato metálico con una composición acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. El método para decapar un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende

(i) un paso de contacto del sustrato metálico con una composición limpiadora; o

(ii) un paso de contacto del sustrato metálico con una composición de limpieza seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una primera composición de enjuague; o

(iii) un paso de contacto del sustrato metálico con una composición de limpieza seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una primera composición de enjuague seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una segunda composición de enjuague; en donde i) o ii) o iii) van seguidos de

(iv) un paso de contacto del sustrato metálico con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, seguido de

(v) un paso de enjuague del sustrato metálico con una tercera composición de enjuague; o

- (vi) un paso de enjuague del sustrato metálico con una tercera composición de enjuague seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una cuarta composición de enjuague; o
- (vii) un paso de enjuague del sustrato metálico con una tercera composición de enjuague, seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una cuarta composición de enjuague, seguido de un paso de enjuague del sustrato metálico con una quinta composición de enjuague.

12. El método para decapar un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde el sustrato metálico se selecciona del grupo que consiste en acero, acero galvanizado y aluminio y sus aleaciones.

13. Un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende al menos

- (a) el método de decapado de un sustrato metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, seguido de
- (b) un paso de recubrimiento del sustrato metálico así decapado con una composición de recubrimiento de conversión; o
- (c) el paso (b) seguido de un paso de aplicación de una composición de recubrimiento por electrodeposición; o
- (d) el paso (b) seguido del paso (c) seguido de uno o varios pasos de aplicación de una o varias composiciones de recubrimiento adicionales.

14. El método para recubrir un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la composición de recubrimiento de conversión usada en el paso (b) se selecciona del grupo que consiste en

- i. composiciones de recubrimiento de conversión de fosfatos que contengan iones de zinc y al menos uno de iones de manganeso e iones de níquel,
- ii. composiciones de recubrimiento de conversión a base de organosilano que contengan al menos un organosilano y/o sus productos de hidrólisis y/o sus productos de condensación; y
- iii. composiciones pasivantes de recubrimiento de conversión que contengan al menos un compuesto seleccionado de los grupos de compuestos de circonio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio;

y
 en caso de usar una composición de recubrimiento de conversión de fosfatos, el sustrato metálico decapado obtenido en el paso (a) se pone en contacto con una composición de activación que comprende cristales de fosfato de zinc y/o cristales de fosfato de titanio antes de llevar a cabo el paso (b); y
 en caso de usar una composición de recubrimiento de conversión de fosfato, el sustrato metálico recubierto de conversión obtenido en el paso (b) se pone en contacto con una composición de pasivación que comprende al menos un compuesto seleccionado de los grupos de compuestos de circonio, compuestos de titanio y compuestos de hafnio.

15. El método para recubrir un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde la composición de recubrimiento por electrodeposición usada en el paso (c) se selecciona del grupo que consiste en composiciones de recubrimiento por electrodeposición anódica y catódica; y en caso de usar composiciones de recubrimiento por electrodeposición catódica, las composiciones de recubrimiento por electrodeposición catódica se seleccionan del grupo que consiste en composiciones de recubrimiento por electrodeposición de tipo epóxido y composiciones de recubrimiento por electrodeposición de tipo poli(met)acrilato; y subsecuentemente al paso (c), secado y curado del recubrimiento por electrodeposición.

16. El método para recubrir un sustrato metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde las composiciones de recubrimiento adicionales usadas en el paso (d) se seleccionan de composiciones de relleno, composiciones de capa base y composiciones de recubrimiento transparente.