



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 436**

51 Int. Cl.:

C23C 22/48 (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/50 (2006.01)

C10M 173/02 (2006.01)

B21D 22/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05292773 .8**

96 Fecha de presentación : **22.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1801262**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54

Título: **Procedimiento de tratamiento por carboxilación de superficies metálicas, uso de este procedimiento para la protección temporal contra la corrosión y procedimiento de fabricación de una chapa conformada así carboxilada.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73

Titular/es: **ArcelorMittal France**
1 a 5 rue Luigi Cherubini
93200 Saint-Denis, FR
TOTAL RAFFINAGE MARKETING

72

Inventor/es: **Derule, Hervé;**
Rachiele, Lydia;
Jacques, Sophie;
Genet, Nicole;
Steinmetz, Jean y
Rocca, Emmanuel

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 318 436 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento por carboxilación de superficies metálicas, uso de este procedimiento para la protección temporal contra la corrosión y procedimiento de fabricación de una chapa conformada así carboxilada.

La invención se refiere a un procedimiento para la formación de capas de conversión sobre una superficie metálica elegida entre cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, así como sobre aceros galvanizados, electrocincados, aluminados y cobreados, que permite producir a velocidad elevada capas de conversión formadas por cristales de muy pequeño tamaño, de 1 a 20 μm .

Cuando se aplican antes de la conformación de la chapa, estos tratamientos de conversión de superficies metálicas tienen generalmente al menos uno de los efectos siguientes:

- la mejora de las propiedades de rozamiento con lubricación en mecánica, por ejemplo, para la embutición de chapas, sin recurrir a aceites minerales contaminantes;
- la protección temporal contra la corrosión, pudiendo eliminarse fácilmente la capa de conversión cuando ya no es útil.

Para este primer tipo de aplicaciones, se pueden usar tratamientos idénticos a los tratamientos que se denominan habitualmente de prefosforación y desembocan en la deposición de una capa de fosfato metálico cuyo gramaje (peso de capa) es del orden de 1 a 1,5 g/m^2 .

Estos diferentes tratamientos de conversión consisten generalmente en una disolución anódica de los elementos metálicos de la superficie, seguida de una precipitación sobre esta superficie de los compuestos formados por la reacción de los elementos metálicos disueltos con las especies presentes en el baño de conversión. La disolución necesita crear condiciones oxidantes frente al metal de la superficie y tiene lugar generalmente en medio ácido. La precipitación de los compuestos metálicos para formar la capa de conversión necesita una concentración suficientemente elevada y está favorecida por un medio convertido en localmente ácido bajo el efecto de la disolución del metal. Es la naturaleza y la estructura de los compuestos precipitados sobre la superficie lo que determina el grado de protección contra la corrosión, de mejora de las propiedades tribológicas y/o de adherencia, así como otras propiedades de la capa.

Para asegurar la oxidación superficial del metal de la superficie a tratar y favorecer su disolución, se puede proceder de manera química o electroquímica, con la ayuda de un agente químico de oxidación del metal que se introduce en la solución de tratamiento, y/o mediante polarización eléctrica de la superficie sometiéndola a la acción de la solución de tratamiento.

Además de un eventual agente oxidante, los baños de conversión contienen esencialmente aniones y cationes susceptibles de formar compuestos insolubles con el metal disuelto de la superficie. Los principales tratamientos de conversión aplicados a aceros son así los tratamientos de cromación sobre acero cincado (mediante galvanización por temple o electrocincado) o aluminado, de fosforación sobre aceros desnudos no aleados o sobre aceros revestidos, o bien incluso de oxalación sobre aceros aleados tales como aceros inoxidables, por ejemplo.

Después de la puesta en contacto con un baño de conversión, generalmente la superficie tratada se aclara para eliminar los componentes de la superficie y/o de la solución de tratamiento que no hayan reaccionado, después se seca esta superficie, especialmente para endurecer la capa de conversión y/o para mejorar las propiedades.

Las condiciones de aplicación, la naturaleza y concentración de los aditivos tienen una influencia importante sobre la estructura, morfología y compacidad de la capa de conversión obtenida, por tanto sobre sus propiedades.

El tratamiento de conversión puede estar precedido él mismo por un pretratamiento, constituido generalmente por un desgrasado y un aclarado previos de la superficie, seguidos de una operación denominada de afinado con la ayuda de una solución de pretratamiento adaptada para crear y/o favorecer sitios de germinación sobre la superficie a tratar.

Con este fin, se usan normalmente como solución de afinado sobre superficies cincadas sales o suspensiones coloidales de sales de titanio que permiten la obtención posterior de una capa de conversión que presenta cristales más pequeños en una capa más densa.

Al término del tratamiento de conversión, es igualmente posible efectuar un postratamiento para mejorar las propiedades de la capa de conversión. Así, puede efectuarse un postratamiento de cromación sobre una capa de conversión obtenida mediante fosforación.

Los diferentes tratamientos de la técnica anterior, tales como los tratamientos de cromación, fosforación y oxalación, presentan un inconveniente importante que es la toxicidad de estos productos frente a personas y el ambiente en general. Además, cuando se sueldan por puntos chapas que portan dichas capas de conversión, se crean emanaciones de humos tóxicos.

ES 2 318 436 T3

Se ha propuesto en el documento WO 02077324 usar un tratamiento de carboxilación para realizar la conversión de superficies metálicas de WO 02077324. Con este fin, se forman capas de conversión mediante la puesta en contacto de la superficie con un baño acuoso, orgánico o hidroorgánico que comprende uno o varios ácidos carboxílicos en solución o en emulsión a una concentración de al menos 0,1 mol/l, y esto en condiciones oxidantes frente a la superficie metálica. Este o estos ácidos son ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados.

Los tratamientos precisos usados hasta ahora y que recurren a esta última técnica han proporcionado resultados satisfactorios desde numerosos puntos de vista, pero necesitan mejorarse más en ciertos puntos.

Se han obtenido hasta ahora los mejores resultados con el uso de un baño hidroorgánico que contiene por tanto, además de agua, un codisolvente orgánico del que óptimamente se desearía poder prescindir, especialmente para simplificar la fabricación de la solución de tratamiento y mejorar la higiene y la seguridad en los talleres. Se conservaría solamente entonces una mezcla que comprende agua, el o los ácidos orgánicos, el eventual oxidante y un tensioactivo, constituyendo esta mezcla una emulsión.

Por otro lado, se ha constatado la aparición, en líneas de tratamiento que usan soluciones y emulsiones de carboxilación conocidas, de un fenómeno denominado “empolvamiento” que se atribuye a la fragilidad de los cristales de jabones del revestimiento cuando se enrollan las bobinas de chapas o en el contacto con las herramientas de conformación. Este fenómeno resulta de los importantes rozamientos ejercidos sobre la superficie metálica en estas operaciones. Así, en la conformación de una chapa cincada, ésta se recubre de un polvo constituido por partículas basadas en cinc, generadas por la degradación del revestimiento. La acumulación de estas partículas en o sobre las herramientas de conformación puede provocar el daño de los artículos conformados, mediante la formación de resaltos o estricciones. Hay igualmente un riesgo de ruptura de la chapa si esta degradación del revestimiento se traduce en un deslizamiento insuficiente de la chapa bajo la influencia de la herramienta de conformación, aunque previamente se aplique una película lubricante a la superficie de la chapa.

Por último, sigue existiendo una demanda de los usuarios para la obtención de una resistencia a la corrosión más mejorada.

El objetivo de la invención es proponer tratamientos por carboxilación de superficies metálicas, especialmente de capas de cinc y de aleación de cinc que revisten chapas de acero galvanizadas y electrocincadas que resuelvan mejor que los tratamientos existentes los problemas que se acaban de citar.

Con este fin, la invención tiene como objeto un procedimiento de conversión por carboxilación de una superficie metálica elegida entre cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, aceros galvanizados o electrocincados, aluminados, cobreados, en condiciones oxidantes frente al metal, mediante la puesta en contacto con un baño acuoso o hidroorgánico que contiene una mezcla de ácidos orgánicos, caracterizado porque:

- dichos ácidos orgánicos son ácidos carboxílicos lineales saturados que comprenden de 10 a 18 átomos de carbono;
- dicha mezcla es una mezcla binaria o ternaria de dichos ácidos;
- las proporciones respectivas de estos ácidos son tales que:
 - * para una mezcla binaria, $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$, siendo x e y, en porcentajes molares, las proporciones respectivas de los dos ácidos en una mezcla de composición eutéctica;
 - * para una mezcla ternaria, $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$, siendo x, y y z, en porcentaje molar, las proporciones respectivas de los tres ácidos en una mezcla de composición eutéctica;
- la concentración de dicha mezcla en dicho baño es superior o igual a 20 g/l.

De preferencia, para una mezcla binaria las proporciones respectivas de los ácidos son $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$.

Dichas condiciones oxidantes pueden crearse mediante la presencia en el baño de un compuesto oxidante para la superficie metálica.

Dicho compuesto oxidante puede ser agua oxigenada.

Dicho compuesto oxidante puede ser perborato de sodio.

Dichas condiciones oxidantes pueden crearse mediante la aplicación al baño de una corriente eléctrica.

El baño puede ser un baño hidroorgánico e incluir un codisolvente.

Este codisolvente puede elegirse entre 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol, etanol, n-propanol, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, alcohol diacetona.

ES 2 318 436 T3

Dicho baño puede ser un baño acuoso e incluir un tensioactivo y/o un dispersante.

Dicho tensioactivo puede elegirse entre alquilpoliglucósidos, alcoholes grasos etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites etoxilados, nonilfenoles etoxilados y ésteres de sorbitán etoxilados.

Dicho dispersante puede elegirse entre los polioles de alto peso molecular, las sales de ácidos carboxílicos tales como copolímeros (met)acrílicos y los derivados de poliamidas tales como ceras de poliamidas.

Dichos ácidos carboxílicos saturados pueden tener cada uno un número par de átomos de carbono.

Dichos ácidos carboxílicos saturados pueden ser ácido láurico y ácido palmítico.

Dicha superficie metálica puede ser una chapa de acero galvanizada, y el baño puede incluir un complejante de Al^{3+} .

La invención tiene igualmente como objeto un uso del procedimiento precedente para la protección temporal contra la corrosión de dicha superficie metálica.

La invención tiene igualmente como objeto un procedimiento de fabricación de una chapa conformada que presenta una superficie metálica elegida entre cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, así como aceros galvanizados, aluminados, cobreados, en el que se efectúa un tratamiento de carboxilación de dicha chapa y se conforma, caracterizado porque dicho tratamiento de carboxilación se efectúa mediante el procedimiento precedente.

Dicha chapa puede ser de acero revestido de cinc o de una aleación de cinc, y se conforma mediante embutición.

Como se habrá entendido, la invención se basa en el uso para formar la solución o emulsión de carboxilación de una mezcla eutéctica binaria o ternaria de ácidos grasos lineales saturados C_{10} - C_{18} . Preferiblemente, los ácidos usados son cualquier ácido de número par de átomos de carbono. Se prefiere particularmente la mezcla eutéctica binaria de ácidos C_{12} - C_{16} . La concentración de la mezcla eutéctica en el baño de carboxilación es superior o igual a 20 g/l.

Debe entenderse que, en esta descripción, el término “mezcla eutéctica” designa una mezcla de composición eutéctica que incluye dos o tres ácidos grasos lineales saturados C_{10} - C_{18} .

En estas condiciones, resulta posible, aunque no obligatorio, prescindir de codisolvente orgánico, y el baño de tratamiento puede contener sólo la mezcla eutéctica, un tensioactivo y agua, si se obtienen las condiciones oxidantes necesarias mediante medios electroquímicos. Esto es muy ventajoso desde un punto de vista ecológico. Estas condiciones oxidantes pueden obtenerse también mediante medios químicos, a saber, mediante la adición de un compuesto oxidante tal como agua oxigenada. Igualmente, se puede desear añadir uno o varios compuestos químicos que reduzcan el pH del medio, pero en la mayoría de los casos, el pH de 3 a 5 obtenido naturalmente por la mezcla de los compuestos que se han citado será suficientemente ácido, especialmente en el contexto de la carboxilación de chapas de acero cincadas.

Se elige una concentración mínima de 20 g/l de la mezcla eutéctica ya que, por debajo de este límite, la velocidad de formación de la capa carboxilada no es suficiente para obtener una capa de conversión eficaz con una duración de tratamiento compatible con las exigencias industriales.

Se comprenderá mejor la invención con la ayuda de la siguiente descripción, dada por referencia a las figuras adjuntas:

- la figura 1 que esquematiza el diagrama de equilibrio de una mezcla de dos ácidos grasos A y B en función de la temperatura;

- la figura 2 que representa los diagramas binarios de mezclas de ácidos grasos lineales saturados HC_{10}/HC_{12} (fig. 2a), HC_{12}/HC_{16} (fig. 2b), HC_{16}/HC_{18} (fig. 2c) y HC_{12}/HC_{18} (fig. 2d),

- la figura 3 que muestra la evolución de la resistencia a la polarización con el transcurso del tiempo para diferentes mezclas eutécticas y una chapa electrocincada de referencia, estando realizada la carboxilación en medio hidroorgánico;

- la figura 4 que muestra la evolución del potencial de corrosión con el transcurso del tiempo, en las mismas condiciones que los ensayos de la figura 3;

- la figura 5 que muestra los resultados de ensayos tribológicos efectuados sobre una muestra de chapa electrocincada carboxilada por una mezcla eutéctica HC_{12}/HC_{16} y sobre una muestra de referencia;

- la figura 6 que muestra los resultados de ensayos análogos a los de la figura 3, realizados en medio de agua + tensioactivo;

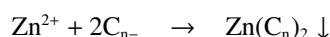
- la figura 7 que muestra los resultados de ensayos análogos a los de la figura 4, realizados en medio de agua + tensioactivo.

En primer lugar, se va a recordar brevemente el principio de la carboxilación de superficies metálicas.

Se ha demostrado ampliamente la capacidad de los monocarboxilatos alifáticos lineales saturados de inhibir la corrosión acuosa de metales (Cu, Fe, Pb, Zn y Mg) en solución neutra y aireada. La protección proporcionada es debida a la presencia de una película fina constituida por cristales de jabón metálico e hidróxido de metal tratado. La capa protectora se forma en condiciones oxidantes y tiene una resistencia estrechamente dependiente de la longitud de la cadena carbonada y de la concentración de carboxilato.

El procedimiento de carboxilación, conocido por sí mismo, se ha aplicado prioritariamente a cinc y a revestimientos cincados. Un baño de carboxilación contiene un ácido carboxílico lineal saturado C_n , de fórmula general $(CH_3(CH_2)_{n-2}COOH)$, con $n \geq 7$, denotado HC_n , disuelto en agua o en una mezcla generalmente equívolumétrica de agua:disolvente no acuoso (etanol, ...). Se añade un oxidante, tal como agua oxigenada o perborato de sodio, al baño con el fin de producir en la interfase de cinc/solución una cantidad suficiente de cationes Zn^{++} . El pH del baño es cercano a 5. En una variante, las condiciones oxidantes que producen los cationes Zn^{++} se obtienen haciendo circular una corriente eléctrica entre la superficie a proteger y un contraelectrodo sumergido en el baño.

Si se designa el ácido carboxílico como HC_n , la reacción esencial de formación de la capa carboxilada en la superficie de cinc es:



Los compuestos utilizables en el contexto de la invención, así como los ácidos y los tensioactivos, pueden proceder de productos del sector agrario, es decir, de la producción agrícola de uso no alimentario (aceites de tornasol, de lino, de colza). Reemplazan ventajosamente a los aceites minerales contaminantes usados para la lubricación de superficies metálicas y a las soluciones de fosforación y cromación usadas para la protección de estas mismas superficies contra la corrosión.

La eficacia del tratamiento de carboxilación se ha verificado esencialmente en el caso de baños basados en ácidos carboxílicos lineales saturados que incluyen 7 a 18 átomos de carbono, y el ácido esteárico HC_{18} ha aparecido hasta ahora como un compuesto particularmente ventajoso para optimizar la resistencia a la corrosión acuosa y a la corrosión atmosférica de los revestimientos de jabones de cinc.

Sin embargo, los inventores han constatado que pueden obtenerse resultados más mejorados, tanto en términos de protección contra la corrosión como de comportamiento del revestimiento de carboxilación durante el uso (reducción del empolvamiento) en el caso en que se use una mezcla de composición de mezcla eutéctica de dos o tres ácidos carboxílicos lineales saturados de C_{10} a C_{18} , denominados "ácidos grasos saturados $C_{10}-C_{18}$ ". Dicha mezcla proporciona una mejora significativa de la protección contra la corrosión en comparación con revestimientos obtenidos con la ayuda de un sólo ácido o de una mezcla de ácidos de composición no cercana a una mezcla eutéctica. Igualmente, las propiedades lubricantes de estos revestimientos según la invención son excelentes. Permiten prescindir de un engrase del producto revestido en su conformación.

Entre los ácidos grasos saturados, se prefieren aquellos que contienen un número par de átomos de carbono.

Los ácidos grasos saturados de número par de átomos de carbono utilizables en el marco de la invención son:

- ácido cáprico HC_{10} ;

- ácido láurico HC_{12} ;

- ácido mirístico HC_{14} ;

- ácido palmítico HC_{16} ;

- ácido esteárico HC_{18} .

El estudio de sus mezclas binarias permite poner en evidencia la existencia de dos proporciones particulares para las que aparecen respectivamente una inflexión y un mínimo en la curva de punto de fusión. La figura 1 esquematiza el diagrama de equilibrio de mezclas de ácidos grasos A y B en función de la temperatura. El mínimo e indica la formación de una mezcla eutéctica y el cambio de pendiente en el punto e es debido, de forma general, a la existencia de un compuesto molecular definido como c de fórmula A_mB_n (m y n designan las fracciones molares de A y B, respectivamente).

Se han realizado estudios sobre mezclas binarias de ácidos grasos saturados de las que uno tiene dos átomos de carbono más que el otro, es decir, del tipo $HC_n + HC_{n+2}$. En este caso, se forma siempre la mezcla eutéctica para la

composición correspondiente a una molécula del ácido de cadena más larga por tres moléculas del otro. Igualmente, la ruptura (figura 1, punto u) correspondiente al complejo aparece siempre para una proporción molar aproximadamente 1/1.

Las figuras 2b y 2d representan los diagramas binarios HC₁₂/HC₁₆ y HC₁₂/HC₁₈. Se constata que el punto eutéctico e, al igual que el punto de inflexión u correspondiente al complejo, no aparecen respectivamente a 25 y 50%, como es el caso con las mezclas de ácidos cuyas longitudes de cadenas sólo difieren en dos átomos de carbono (fig. 2a para HC₁₀/HC₁₂ y fig. 2c para HC₁₆/HC₁₈). La mezcla eutéctica se desplaza hacia concentraciones molares más elevadas del ácido graso más corto. La forma del diagrama binario y las posiciones de los puntos u y e son función de la estabilidad más o menos limitada del complejo. La forma depende de la diferencia entre las longitudes de cadena de los constituyentes, y más exactamente, de la diferencia entre los puntos de fusión de estos dos ácidos grasos. La tabla 1 presenta composiciones eutécticas e de diversas mezclas binarias y su punto de fusión T_{f(e)}.

Las composiciones eutécticas e dadas en la tabla 1 son aproximadas. Según las publicaciones, pueden variar algunos porcentajes. Estas diferencias son debidas a la pureza de los ácidos grasos usados.

TABLA 1

Propiedades de las mezclas de ácidos grasos estudiados

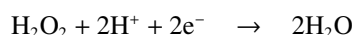
Mezclas de HC _n	Composición e (% en moles)	T _{f(e)} (°C)
HC ₁₀ /HC ₁₂	65/35	18
HC ₁₂ /HC ₁₄	69/31	34,2
HC ₁₂ /HC ₁₆	81/19	32,7
HC ₁₂ /HC ₁₈	81,5/18,5	37,0
HC ₁₄ /HC ₁₆	58/42	42,6
HC ₁₄ /HC ₁₈	61/39	44,1
HC ₁₆ /HC ₁₈	72,5/27,5	51,1

Se han efectuado tratamientos de carboxilación de chapas de acero electrocincadas sobre sus dos caras que hacen uso de estas mezclas eutécticas.

Se han desgrasado las chapas en un baño de desgrasado alcalino, parecido a los usados en la fosforación alcalina industrial. A continuación se han aclarado. Después, ha tenido lugar el tratamiento de carboxilación por vía química (presencia de un oxidante en el baño, tal como agua oxigenada o un perborato de sodio tetrahidratado) o electroquímica.

Las condiciones oxidantes permiten una reacción rápida entre Zn²⁺ y C_n⁻, proporcionando cristales finos de carboxilato de Zn.

En el caso de uso de un oxidante, la experiencia muestra que el agua oxigenada y el perborato de sodio tetrahidratado proporcionan resultados comparables. Se explican las ventajas del uso de un oxidante para el aumento de la cantidad de Zn puesto en solución en la interfase de sustrato/solución, y/o para el aumento local del pH debido a la reducción del oxidante siguiente:



Con respecto a la cantidad de agua oxigenada, no debe ser demasiado alta para obtener una buena cobertura de la superficie por los cristales de carboxilato. El agua oxigenada en exceso conlleva una disolución más rápida del carboxilato a perácido. La concentración de H₂O₂ en la solución es, por ejemplo, de 2 a 15 g/l. Por debajo de 2 g/l, el medio no es generalmente lo bastante oxidante para formar suficiente Zn²⁺ en solución. La duración de la reacción corre el riesgo entonces de no ser compatible con las exigencias industriales. Por encima de 15 g/l, el medio es generalmente demasiado oxidante y los cristales se forman mal. La concentración óptima se sitúa alrededor de 8 a 12 g/l de H₂O₂ en la solución.

ES 2 318 436 T3

Con relación al agua oxigenada, el perborato de sodio presenta el inconveniente de una menor solubilidad en agua. El uso de agua oxigenada proporciona por tanto una mayor flexibilidad en la elección de las concentraciones de oxidante.

El codisolvente preferido es 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol (MMB). Se trata de un disolvente ecológico y biodegradable. Además, su punto de inflamación, que es la temperatura a partir de la cual se vuelve inflamable, es de 71°C, en comparación por ejemplo con el del etanol, que es de 12°C. El MMB proporciona por tanto condiciones de seguridad mejores que el etanol. Se pueden usar también, especialmente, etanol, n-propanol, dimetilsulfóxido, *N*-metil-2-pirrolidona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona o alcohol diacetona.

Con respecto al uso de una mezcla de composición eutéctica de ácidos grasos, es una primera ventaja la reducción de la temperatura de fusión con relación al uso de un ácido graso único, como resulta de la figura 2. Esto permite mantener el baño de carboxilación a una temperatura relativamente baja, de aproximadamente 45°C, en muchos casos.

La mezcla eutéctica se prepara mediante fusión durante varias horas de la mezcla de ácidos grasos que la componen. La mezcla se enfría a continuación lentamente hasta temperatura ambiente.

En los ejemplos que se acaban de describir, se ha tratado de chapas de acero electrocincadas (grosor de capa de Zn: 7,5 μm) para obtener un peso de capa carboxilada comprendido entre 1 y 2 g/m², del que la experiencia muestra que proporciona una tasa de cobertura máxima de la chapa.

Se evalúa el peso de la capa carboxilada mediante la medida de la diferencia de masa entre el sustrato carboxilado y el sustrato decapado con dicloroetano bajo ultrasonidos, tratamiento que conlleva la disolución de la capa de carboxilación.

Se ha ensayado la resistencia a la corrosión acuosa de las muestras de ensayo en una célula electroquímica de tres electrodos clásica, mediante seguimiento del potencial de corrosión y medida de la resistencia de polarización. El electrolito usado es de agua según la norma ASTM D1384-87 (148 mg/l de Na₂SO₄, 138 mg/l de NaHCO₃, 165 mg/l de NaCl, pH: 7,8). Esta solución corrosiva se usa habitualmente para evaluar la eficacia de inhibidores de la corrosión en laboratorio.

Se ha estudiado la resistencia a la corrosión atmosférica de muestras de 50 cm² según la norma DIN 50017 con la ayuda de una cámara climática o se han dispuesto las muestras verticalmente y sometido a ciclos de 24 h que comprenden cada uno sucesivamente una exposición de 8 h a una humedad del 100% (agua bidesionizada a 40°C) y después al aire ambiental durante 16 h. Se ha estimado la degradación del revestimiento mediante observación visual y difracción de rayos X.

Se ha evaluado el empolvamiento de las muestras mediante la medida de la diferencia de masa del sustrato antes y después de pasadas sucesivas entre dos rodillos escurridores. La pérdida de masa así medida puede estar ligada a la tendencia al empolvamiento del revestimiento.

Se han efectuado ensayos tribológicos con el fin de evaluar las capacidades lubricantes del revestimiento en la embutición. Se han realizado sobre un tribómetro de plano/plano con control de la fuerza de sujeción, haciendo pasar la muestra de chapa sujeta a una velocidad de 1 a 100 mm/s y midiendo la evolución de la distancia entre las herramientas planas que aseguran la sujeción de la muestra. Se puede determinar así el coeficiente de rozamiento en función de la presión de fijación.

Se han estudiado particularmente las mezclas eutécticas binarias de ácidos grasos de número par de átomos de carbono siguientes:

- HC₁₀/HC₁₂;

- HC₁₂/HC₁₆;

- HC₁₂/HC₁₈.

Se han estudiado en primer lugar los revestimientos obtenidos con estas tres mezclas de composición eutéctica en medio hidroorgánico en presencia de agua oxigenada. Las composiciones de baños eran las siguientes:

- medio de 50% en volumen de agua y 50% en volumen de 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol (MMB);

- concentración de H₂O₂ 5 g/l;

- temperatura de 45°C;

- composiciones y concentraciones de las mezclas eutécticas y duración de la carboxilación según la tabla 2:

TABLA 2

Composiciones y concentraciones de mezclas eutécticas ensayadas y duración de la carboxilación

Mezcla	% en moles de mezcla eutéctica	Concentración (g/l)	Duración de la carboxilación (s)
HC ₁₀ /HC ₁₂	64/35	85	4
HC ₁₂ /H ₁₆	81/19	55	4
HC ₁₂ /HC ₁₈	81,5/18,5	45	2

Se han determinado los tiempos de residencia de las muestras de chapa en el baño para obtener un peso de capa de carboxilación comprendido entre 1 y 1,5 g/m².

La observación visual al microscopio electrónico de barrido muestra que cada uno de estos depósitos proporciona una cobertura satisfactoria de la superficie de la muestra. Se observan pequeños cristales paralelepípedos de tamaño comprendido entre 5 y 10 μ m para las mezclas eutécticas HC₁₂/HC₁₆ y HC₁₂/HC₁₈. Para la mezcla eutéctica HC₁₀/HC₁₂ los cristales son más bien esféricos o cilíndricos.

El análisis de los depósitos mediante difracción de rayos X muestra que estos depósitos están mal cristalizados. No es un defecto en sí para las propiedades buscadas, pero esto complica la caracterización de los depósitos. Se ha podido determinar sin embargo, sintetizando carboxilatos de Zn en forma de polvo, que los compuestos formados tienen una estructura cercana a ZnC_{n1}, C_{n2}, designando C_{n1} y C_{n2} los iones carboxilato correspondientes a los dos ácidos de la mezcla de composición eutéctica de n₁ y n₂ átomos de carbono.

La figura 3 muestra la evolución en el tiempo de la resistencia de polarización Rp de los revestimientos, y la figura 4 muestra esta misma evolución para el potencial de corrosión E_{corr} en el agua corrosiva para los tres revestimientos ensayados anteriormente definidos y, a modo de referencia, para un revestimiento electrocincado EG no carboxilado.

Se ve que los revestimientos según la invención presentan rendimientos muy superiores a los de los revestimientos resultantes de un simple electrocincado. Para estos, la resistencia a la polarización es del orden de 2 k Ω .cm², y los revestimientos de carboxilación realizados habitualmente con la ayuda de soluciones de agua-disolvente basadas en un ácido graso único sólo proporcionan una mejora relativamente baja de este valor (hasta 15 k Ω .cm²). En contraposición, los revestimientos según la invención proporcionan valores del orden de 5 a 15 veces superiores a los observados para los revestimientos electrocincados solos. Los revestimientos obtenidos gracias a HC₁₂/HC₁₆ en primer lugar y gracias a HC₁₂/HC₁₈ en segundo lugar proporcionan los mejores resultados en valor absoluto y en estabilidad con el tiempo. En cuanto a los potenciales de corrosión, aquellos de los revestimientos según la invención son superiores en 80 a 140 mV a los valores obtenidos para el revestimiento electrocincado. La HC₁₂/HC₁₆ da un resultado aún mejor. Los revestimientos obtenidos con la ayuda de un ácido graso único en medio de agua-disolvente proporcionan habitualmente potenciales de corrosión del orden de -1020 a -1080 mV, por tanto menos favorables que los de los revestimientos según la invención.

Se ha estimado igualmente la resistencia a la corrosión atmosférica observando el porcentaje de superficie de la muestra corroída al cabo de 20 ciclos de exposición tales como se definen anteriormente.

Aunque un 100% de la superficie de la muestra electrocincada está corroída al cabo de 10 ciclos, no se observa ninguna degradación después de 20 ciclos para la mezcla de HC₁₂/HC₁₆ que presenta los mejores rendimientos. Para las otras mezclas, la superficie corroída después de 20 ciclos representa aproximadamente un 7% (para HC₁₀/HC₁₂) y 10% (para HC₁₂/HC₁₈) de la superficie total. Estos rendimientos son comparables o superiores a los obtenidos con la ayuda de ácidos grasos únicos en medio de agua-disolvente orgánico.

Por otro lado, no se ha observado ningún producto de corrosión recristalizado por difracción de rayos X.

Se han efectuado ensayos de tribología sobre el revestimiento formado con la ayuda de HC₁₂/HC₁₆ mediante comparación con un revestimiento electrocincado. El resultado se reseña en la figura 5, que muestra el coeficiente de rozamiento del revestimiento en función de la presión de contacto para los dos revestimientos. El comportamiento tribológico del acero electrocincado se degrada sensiblemente con el aumento de la presión de contacto, lo que no es el caso del revestimiento según la invención, que presenta constantemente un coeficiente de rozamiento bajo, del mismo orden de magnitud que el de los revestimientos formados con la ayuda de ácidos grasos únicos. Estos revestimientos se revelan bien adaptados a usarse como lubricante en una embutición de una chapa de acero revestida de cinc o de aleación de cinc.

ES 2 318 436 T3

Se ha verificado igualmente que este revestimiento está poco sujeto a empolvamiento. Después de 20 pasadas por rodillos escurridores, se mide una pérdida de capa de $0,2 \text{ g/m}^2$, frente a $0,4 \text{ g/m}^2$ para un acero revestido por una capa de conversión de $\text{Zn}(\text{C}_7)_2$.

- 5 De manera general, los revestimientos de carboxilación obtenidos con la ayuda de mezclas binarias de ácidos grasos de composición eutéctica tienen rendimientos al menos iguales que, y a menudo superiores a, desde cualquier punto de vista, los de los revestimientos obtenidos con la ayuda de ácidos grasos únicos en medio de agua-disolvente. Globalmente, la mezcla $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ es la más satisfactoria de las que se han ensayado.
- 10 Ensayos complementarios han podido mostrar que, en el proceso de preparación de muestras, una etapa de afinado que permite activar la superficie metálica a tratar no proporciona una mejora significativa de la calidad del revestimiento de carboxilación formado en la etapa siguiente. Por tanto, podrá omitirse generalmente sin grandes inconvenientes, lo que es muy ventajoso desde un punto de vista económico y ecológico.
- 15 Otros ensayos han mostrado igualmente que la invención es igualmente aplicable con provecho a revestimientos galvanizados. En este caso, hace falta eliminar sin embargo la capa de alúmina Al_2O_3 habitualmente presente en la superficie del revestimiento, puesto que ésta reduce la reactividad de la superficie e inhibe la disolución del cinc. Esto puede hacerse añadiendo complejantes de Al^{3+} al baño de conversión, tales como NaF, ácido dietilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), citratos, oxalatos, ciertos aminoácidos, una mezcla de ácido oxálico y
- 20 fosfato de aluminio.

Otro procedimiento consiste en preparar la superficie antes de la carboxilación eliminando la capa de Al_2O_3 :

- 25 - mediante un desgrasado alcalino (NaOH, tensioactivos, complejantes) para disolver el Al_2O_3 , seguido de una oxidación alcalina (NaOH, sales de hierro y cobalto, complejantes) que remata la eliminación de Al_2O_3 y precipita una fina capa que contiene Fe y Co que mejora la disolución del cinc en la conversión;
- o mediante un ataque ácido (H_2SO_4) en presencia de iones de Ni; el Ni precipita sobre el sustrato en estado metálico y acelera la disolución del cinc en la conversión.
- 30

Por otro lado, se han realizado ensayos sobre la mezcla $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ con composiciones que se alejan de la mezcla eutéctica 81-19%. Se revela que las mezclas 77/23% y 85/15% presentan ya propiedades degradadas con relación a la mezcla eutéctica 81/19%, particularmente con respecto a la resistencia de polarización. Estos rendimientos siguen siendo sin embargo mejores que los obtenidos con las soluciones que contienen HC_{12} o HC_{16} solos.

35

De manera general, se considera que el alejamiento de la composición (en % molares) con relación a los x% - y% de la mezcla eutéctica no debe superar $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$ y preferiblemente $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$, para las mezclas eutécticas binarias o $x \pm 3\%$, $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$ para las mezclas eutécticas ternarias.

40 Por otro lado, existe la necesidad de disponer de un procedimiento en el que los ácidos grasos no tengan necesidad de la presencia de un disolvente orgánico en el medio de carboxilación. Con este fin, se ha verificado especialmente en la mezcla de composición eutéctica $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 81/19% que era posible obtener buenos resultados suprimiendo el disolvente orgánico y añadiendo un tensioactivo y/o un dispersante al baño de carboxilación.

45 Hace falta por tanto prever una etapa de aclarado para eliminar el tensioactivo, el cual es hidrófilo, con el fin de recuperar el carácter hidrófobo de la capa de carboxilato de Zn y evitar así la corrosión de la chapa.

Como tensioactivos, se han usado compuestos muy variados, generalmente elegidos entre los tensioactivos no iónicos, y especialmente:

- 50 - alquilpoliglicósidos (APG) tales como Agrimul PG 215 CS VP y Glucocon 225 DK/HH de la compañía COGNIS; estos tensioactivos están basados en azúcar, no son tóxicos y tienen una resistencia excepcional a los agentes alcalinos y a las sales;
- 55 - alcoholes grasos etoxilados tales como Brij 58 de la compañía ACROS;
- ácidos grasos etoxilados saturados o no;
- aceites etoxilados;
- 60 - nonilfenoles etoxilados;
- ésteres de sorbitán etoxilados.

65 Como dispersantes, se pueden usar especialmente polioles de alto peso molecular, sales de ácidos carboxílicos tales como copolímeros (met)acrílicos y derivados de poliamidas tales como ceras de poliamidas.

En estas condiciones, el óptimo para la concentración de agua oxigenada se sitúa entre 2 y 8 g/l.

ES 2 318 436 T3

Con ácidos grasos únicos, la carboxilación sin disolvente orgánico mediante una simple emulsión acuosa no proporciona revestimientos óptimos para la protección contra la corrosión, puesto que el peso de la capa de carboxilación es relativamente bajo. Por tanto, se ha verificado si el uso de mezclas eutécticas de ácidos grasos en estas condiciones podría revelarse más satisfactorio.

Se han preparado así emulsiones de carboxilación que contienen agua, el tensioactivo APG 215 anteriormente citado y la mezcla de composición eutéctica HC₁₂/HC₁₆ a 81/19%.

Se ha establecido que a 45°C se podía obtener una emulsión estable durante al menos 1 hora que contenía hasta al menos un 6% de APG 215 y hasta un 4% de mezcla eutéctica. Los porcentajes para el tensioactivo y la mezcla eutéctica son porcentajes máximos.

Los experimentos siguientes se han realizado con una emulsión que contenía 3% de mezcla eutéctica y 0,1 a 3% de APG 215, en presencia de 5 ó 10 g/l de agua oxigenada.

Las emulsiones ensayadas tenían las composiciones siguientes:

- A: agua - HC₁₂/HC₁₆ al 3% - APG 215 al 0,1% - H₂O₂ 5 g/l
- B: agua - HC₁₂/HC₁₆ al 3% - APG 215 al 1% - H₂O₂ 5 g/l
- C: agua - HC₁₂/HC₁₆ al 3% - APG 215 al 3% - H₂O₂ 5 g/l
- D: agua - HC₁₂/HC₁₆ al 3% - APG 215 al 3% - H₂O₂ 10 g/l

Se ha constatado que la emulsión A de baja concentración de APG 215 permite liberar más rápidamente los ácidos grasos. Se alcanza un peso de capa de 1,2 g/m² en 5 s, mientras que son necesarios 10 s para alcanzar un peso de capa comparable con las otras emulsiones. Para contenidos de APG 215 de 1 a 3%, no se observa un efecto muy marcado de la concentración de tensioactivo. La concentración de oxidante no tiene ya un efecto muy sensible en el intervalo explorado.

El tamaño de cristales no parece estar ligado a la composición de la emulsión. Es más, el producto de carboxilación no está bien cristalizado, y su composición es cercana a ZnC₁₂C₁₆.

Se han realizado medidas de la resistencia de polarización y del potencial de corrosión en las mismas condiciones que anteriormente, y se han comparado con las obtenidas sobre un revestimiento electrocincado EG. Los resultados se ilustran mediante las figuras 6 y 7, respectivamente.

Resulta que, en la corrosión acuosa, todos los revestimientos proporcionan una resistencia de polarización superior a la del revestimiento electrocincado solo en los primeros minutos de inmersión, después se estabilizan a valores iguales o un poco superiores a los del revestimiento electrocincado. Las emulsiones menos ricas en tensioactivo proporcionan los mejores resultados. Para el potencial de corrosión, los diferentes revestimientos tienen comportamientos comparables y proporcionan un potencial de corrosión más favorable que el de la chapa electrocincada.

En la corrosión atmosférica, son las emulsiones C y D, las más ricas en tensioactivo, las que presentan los mejores resultados, respectivamente con 10 y 20% de superficie corroída al cabo de 20 ciclos. Los resultados tribológicos son igualmente favorables.

En resumen, los rendimientos de los revestimientos de carboxilación formados a partir de mezclas eutécticas en medio de agua/disolvente orgánico son generalmente superiores a los de revestimientos similares formados mediante emulsiones en medio de agua/tensioactivo. Sin embargo, cuando los rendimientos de los revestimientos formados sin disolvente orgánico se juzgan suficientes, por ejemplo, porque los productos revestidos no están destinados a permanecer mucho tiempo en una atmósfera corrosiva, es ventajoso usarlos, puesto que los riesgos toxicológicos son menores para los manipuladores y para el ambiente. Además, su empleo no necesita controles y postratamiento de efluentes o pocos.

En los experimentos que se han descrito, se han obtenido las condiciones oxidantes con la ayuda de agua oxigenada. Pero, como es conocido, se habrían podido obtener con otros oxidantes, o mediante la aplicación al baño de carboxilación de una corriente eléctrica de intensidad del orden de, por ejemplo, 10 a 25 mA/cm².

La invención no está limitada a los ejemplos que se han descrito. Particularmente, serían utilizables mezclas eutécticas de otras parejas de ácidos grasos lineales saturados C₁₀-C₁₈, tengan estos ácidos cada uno un número par o impar de átomos de carbono. Se pueden usar igualmente mezclas eutécticas de mezclas ternarias de dichos ácidos grasos.

Sin embargo, el uso de ácidos grasos con número par de átomos de carbono es lo que constituye el modo preferido de empleo de la invención. Estos ácidos grasos pares son de origen vegetal y proceden generalmente del sector de los productos agrarios, de fuentes renovables. Los ácidos grasos impares no existen en la naturaleza y deben sintetizarse. Además, las mezclas eutécticas de ácidos grasos impares necesitan tratamientos químicos para su preparación.

ES 2 318 436 T3

Los baños de conversión pueden contener, de modo facultativo:

- agentes de regulación del pH o agentes tamponadores para regular las condiciones de formación de la capa de conversión sobre la superficie;
- aditivos que faciliten el empleo del tratamiento y el reparto del baño sobre la superficie a tratar, como agentes tensioactivos (entendiéndose que la presencia de un tensioactivo es obligatoria cuando el baño es una emulsión acuosa);
- aditivos que permitan aumentar la duración de la vida del baño como, por ejemplo, agentes quelantes para retardar la precipitación de otros compuestos distintos de los que se desea obtener en la capa de conversión, o
- agentes bactericidas;
- agentes acelerantes del tratamiento, y
- aditivos que permitan la dispersión de los ácidos grasos en medio acuoso.

Los tratamientos de conversión según la invención son aplicables a otras superficies metálicas distintas de aceros cincados. Pueden referirse a cualquier superficie metálica susceptible de sufrir una carboxilación, a saber, cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, aceros aluminados o cobreados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión por carboxilación de una superficie metálica elegida entre cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, aceros galvanizados o electrocincados, aluminados, cobreados, en condiciones oxidantes frente al metal, mediante la puesta en contacto con un baño acuoso o hidroorgánico que contiene una mezcla de ácidos orgánicos, **caracterizado** porque:
 - dichos ácidos orgánicos son ácidos carboxílicos lineales saturados que comprenden de 10 a 18 átomos de carbono;
 - dicha mezcla es una mezcla binaria o ternaria de dichos ácidos;
 - las proporciones respectivas de estos ácidos son tales que:
 - * para una mezcla binaria, $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$, siendo x e y, en porcentajes molares, las proporciones respectivas de los dos ácidos en una mezcla de composición eutéctica;
 - * para una mezcla ternaria, $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$, siendo x, y y z, en porcentaje molar, las proporciones respectivas de los tres ácidos en una mezcla de composición eutéctica;
 - la concentración de dicha mezcla en dicho baño es superior o igual a 20 g/l.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla es binaria y porque las proporciones respectivas de ácidos son $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dichas condiciones oxidantes se crean mediante la presencia en el baño de un compuesto oxidante para la superficie metálica.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho compuesto oxidante es agua oxigenada.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho compuesto oxidante es perborato de sodio.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dichas condiciones oxidantes se crean mediante la aplicación al baño de una corriente eléctrica.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el baño es un baño hidroorgánico y comprende un codisolvente.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el codisolvente se elige entre 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol, etanol, n-propanol, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y alcohol diacetona.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque dicho baño es un baño acuoso y comprende un tensioactivo y/o un dispersante.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicho tensioactivo se elige entre alquilpoliglucósidos, alcoholes grasos etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites etoxilados, nonilfenoles etoxilados y ésteres de sorbitán etoxilados.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** porque el dispersante se elige entre los polioles de alto peso molecular, las sales de ácidos carboxílicos tales como copolímeros (met)acrílicos y los derivados de poliamidas tales como ceras de poliamidas.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque dichos ácidos carboxílicos saturados tienen cada uno un número par de átomos de carbono.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque dichos ácidos carboxílicos saturados son ácido láurico y ácido palmítico.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque dicha superficie metálica es una chapa de acero galvanizado, y porque el baño comprende un complejante de Al^{3+} .
15. Uso del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para la protección temporal contra la corrosión de dicha superficie metálica.
16. Procedimiento de fabricación de una chapa conformada que presenta una superficie metálica elegida entre cinc, hierro, aluminio, cobre, plomo y sus aleaciones, así como aceros galvanizados, aluminados y cobreados, en el que se

ES 2 318 436 T3

efectúa un tratamiento de carboxilación de dicha chapa y se conforma, **caracterizado** porque dicho tratamiento de carboxilación se efectúa según una de las reivindicaciones 1 a 14.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque dicha chapa es de acero revestido de cinc o una aleación de cinc y porque se conforma mediante embutición.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

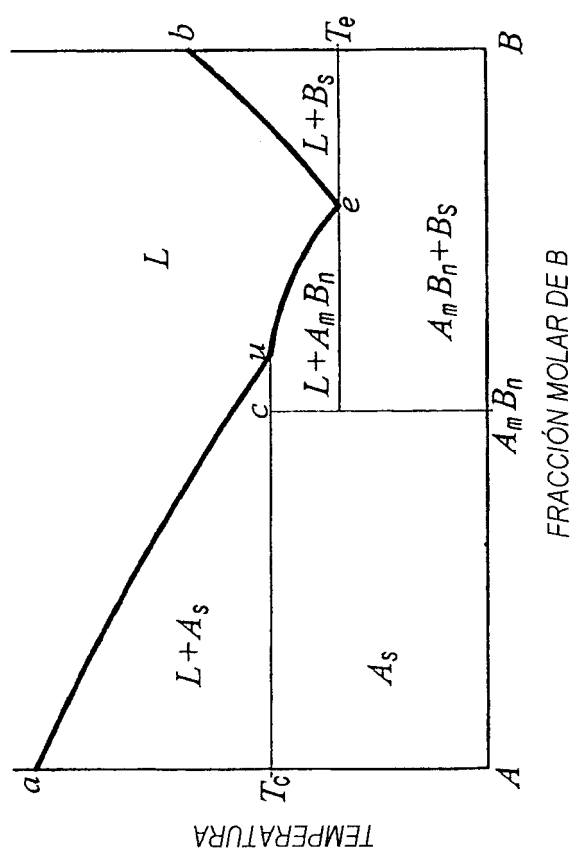


FIG.1

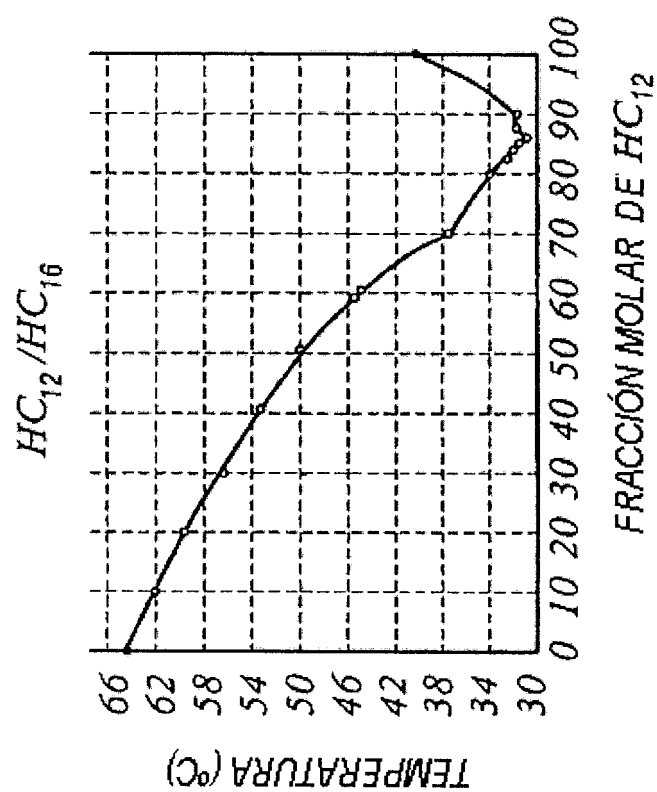


FIG. 2a

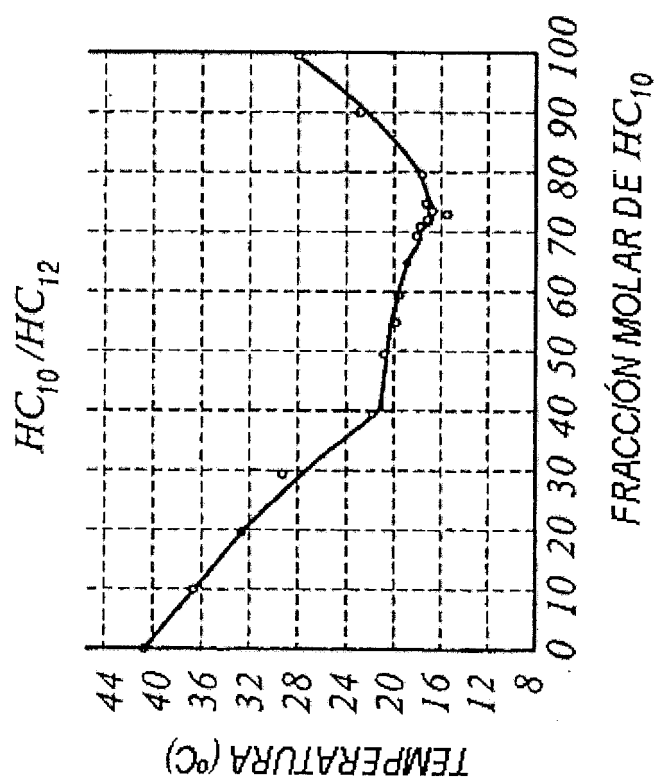


FIG. 2b

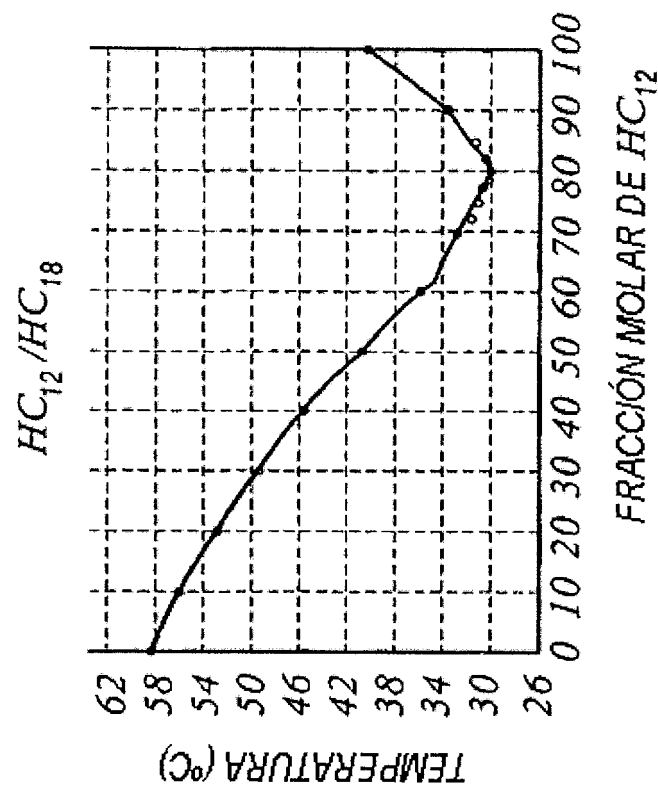


FIG.2d

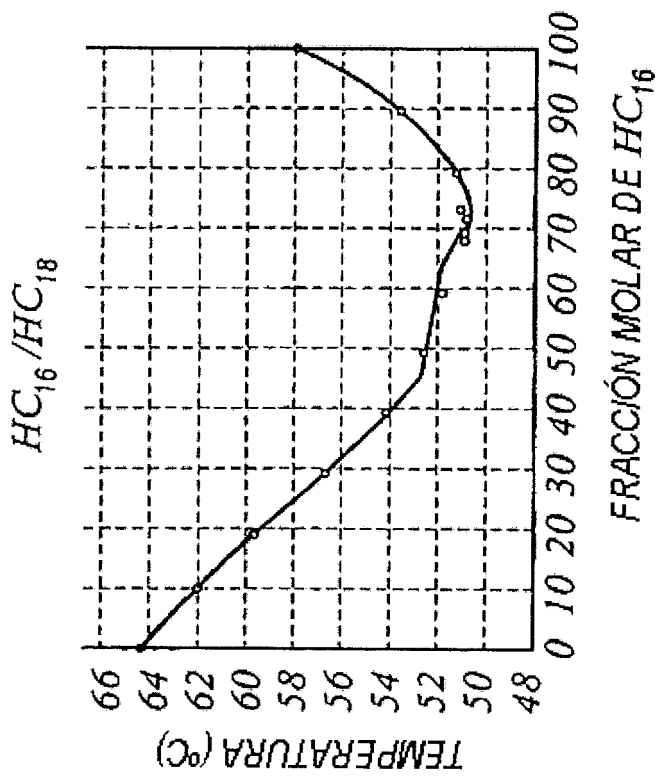
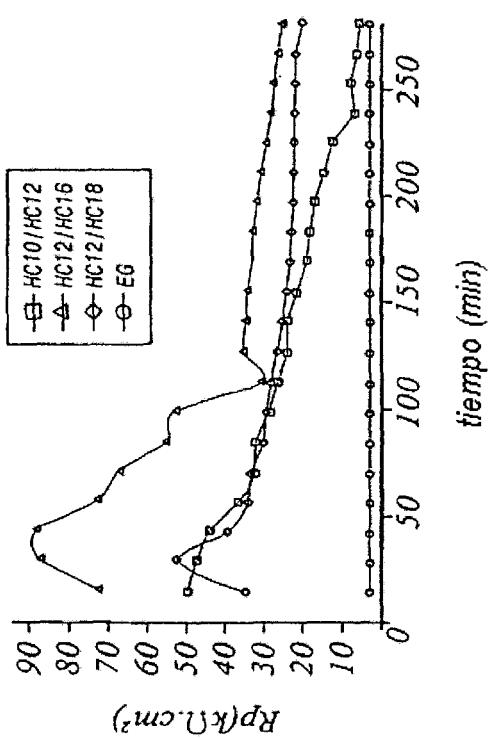
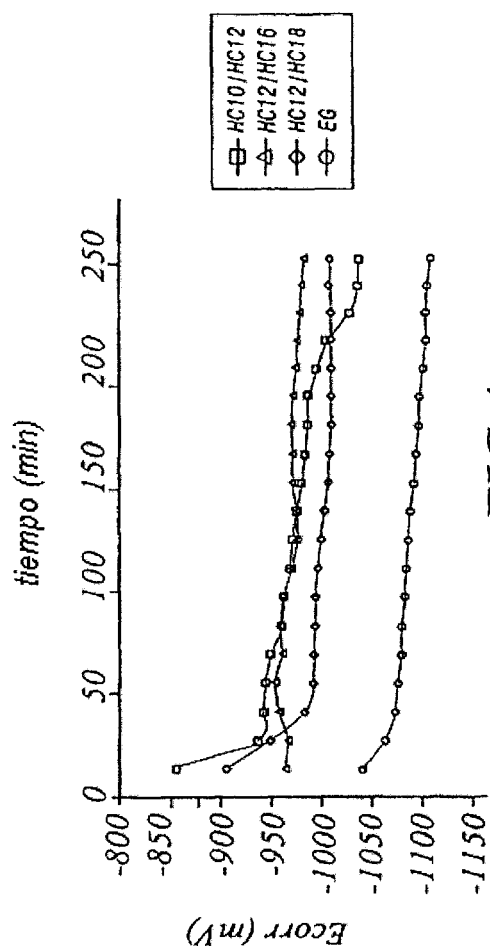
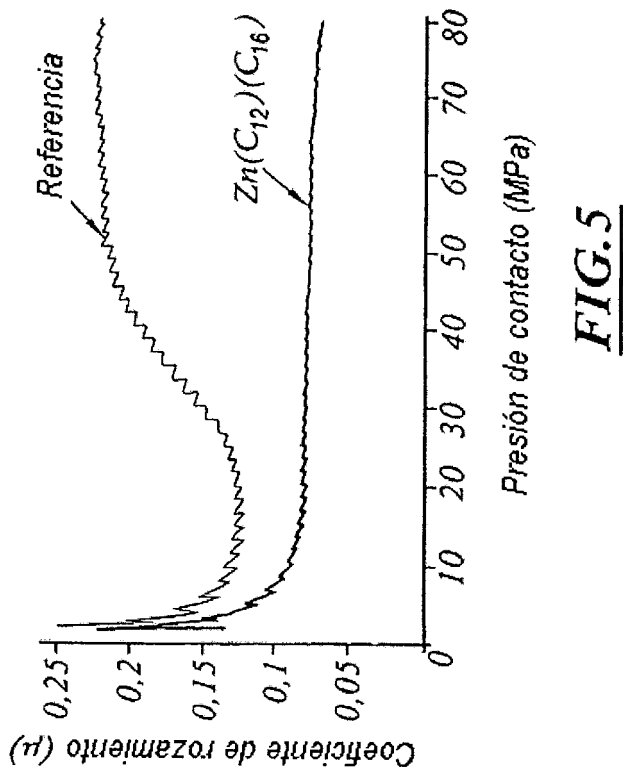
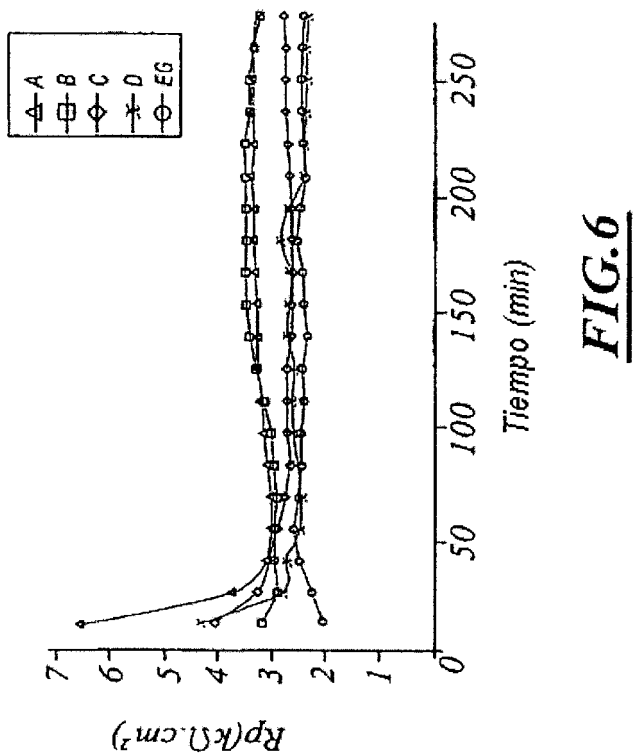


FIG.2c





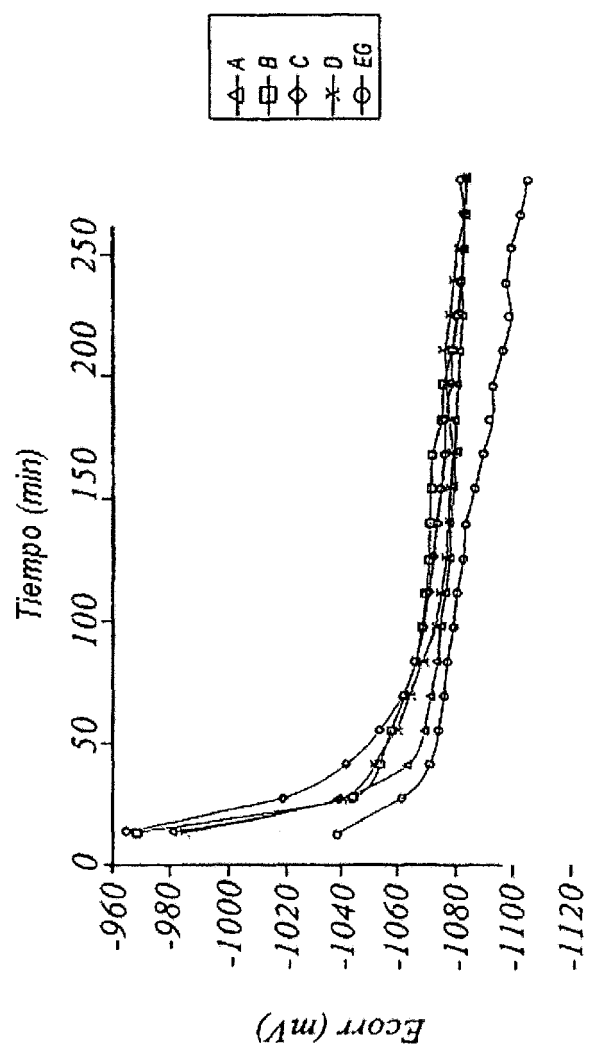


FIG. 7