



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 940**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/53** (2006.01)

**C23C 22/56** (2006.01)

**C23C 22/08** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**B05D 7/14** (2006.01)

**C23C 22/78** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790483 .4**

96 Fecha de presentación : **15.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1678344**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54

Título: **Método esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al.**

30

Prioridad: **23.10.2003 DE 103 49 728**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.07.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.07.2010**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Dietsche, Frank;**  
**Klippel, Frank;**  
**Klüglein, Matthias y**  
**Göthlich, Alexander**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 342 940 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

Método esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al.

La presente invención se refiere a un método esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, mediante tratamiento de la superficie con una preparación acuosa ácida la cual incluye por lo menos un polímero o copolímero soluble en agua, esencialmente no entrelazado, con por lo menos 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico, así como agua o una mezcla de solventes acuosos que contienen por lo menos 50% en peso de agua, así como mediante tratamiento adicional de la superficie con por lo menos un entrelazante soluble en agua, el cual incluye por lo menos 2 grupos entrelazantes elegidos de entre los grupos azirano, oxirano o tiirano. La invención se refiere además a capas de pasivado que son obtenibles mediante el método así como una preparación adecuada para este método.

El tratamiento protector contra la corrosión de materiales metálicos modernos ocurre comúnmente en procesos de varias etapas, y las superficies de los metales tratados exhiben varias capas diferentes.

La protección frente de componentes metálicos a la corrosión posee gran importancia económica. Simultáneamente, las exigencias sobre la protección contra la corrosión son siempre más altas. Como ejemplo se señala que actualmente en los tipos más nuevos de autos se otorgan hasta 12 años de garantía contra la oxidación.

En especial es de particular importancia técnica y económica el tratamiento protector contra la corrosión de superficies de aluminio así como superficies de metales galvanizados, en particular de zincado galvánico o de hierro o acero galvanizados al fuego. La protección del Zn contra la corrosión se basa en que es tan innoble como el material metálico mismo y por ello se corroe primero. El material metálico permanece intacto en tanto él este cubierto de manera continúa con zinc.

En presencia de oxígeno del aire, sobre las superficies de Zn o aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al se forma primero que todo una delgada capa de óxido que, dependiendo de las condiciones externas, retarda más o menos el ataque corrosivo sobre el metal subyacente.

Para fortalecer el efecto protector de tales capas de óxido, se someten las superficies de Al y Zn por regla general a un tratamiento adicional de pasivado. En el transcurso de tal tratamiento se disuelve una parte del metal que se va a proteger e igual se constituye nuevamente una película de óxido sobre la superficie de metal. Esta película se parece a la película de óxido que de todos modos estaba presente y ofrece una protección más fuerte. Ella es descrita comúnmente como capa de pasivado. Frecuentemente ella mejora también la adherencia de las capas de laca colocadas sobre el metal. De allí que frecuentemente en lugar del concepto "capa de pasivado" se emplea como sinónimo el concepto "capa de conversión", a veces también el concepto "capa de pretratamiento". Las capas de pasivado son comparativamente delgadas y exhiben comúnmente un espesor de no más de 3  $\mu\text{m}$ .

Para el fortalecimiento de la protección contra la corrosión, por regla general se aplican capas adicionales (laca). Lo más frecuente es que se trate de una combinación de varias capas de laca, las cuales sirven en cada caso a diferentes propósitos. Con eso ellas sirven por ejemplo para proteger la capa de pasivado y el metal de gases y/o líquidos corrosivos pero también de los deterioros mecánicos como por ejemplo el golpe de piedras y naturalmente también para fines estéticos. Comúnmente las capas de laca son claramente más gruesas que las capas de pasivado. Típicamente los espesores alcanzan desde 5  $\mu\text{m}$  hasta 400  $\mu\text{m}$ . El empleo de entrelazantes con grupos azirano, oxirano o tiirano, sustancias para revestimiento, lacas o similares es conocido, por ejemplo a partir de WO 01/30513, JP-A 2002/327096, JP-A 2003/027254 y JP-A 2002/326310. Como se presentó arriba, sin embargo claramente debe diferenciarse un lacado o revestimiento de un pasivado.

El pasivado puede ser empleado para la protección permanente contra la corrosión o también sólo para la protección temporal contra el corrosión. Por ejemplo se emplea una protección temporal sólo para el almacenamiento o el transporte de placas de metal u otras piezas metálicas y es eliminada nuevamente antes de la fabricación definitiva.

Hasta ahora comúnmente se habían obtenido capas de pasivado sobre superficies de zinc o aluminio mediante el tratamiento con soluciones acuosas ácidas de  $\text{CrO}_3$ , a las piezas que se iban a proteger. El mecanismo de tal pasivado es complejo. Entre otros se disuelven Zn o Al metálicos sobre la superficie y se precipitan en forma de óxidos amorfos de zinc-cromo u óxidos de aluminio-cromo. Las capas pueden contener también aún iones extraños y/u otros componentes de la solución de tratamiento. En particular, en el tratamiento con ácido crómico no debe evitarse que también cierta fracción de  $\text{Cr(VI)}$  sea incorporada en la capa de pasivado.

Para evitar el tratamiento con soluciones cancerígenas de  $\text{Cr(VI)}$ , se habían propuesto los tratamientos con soluciones acuosas ácidas de  $\text{Cr(III)}$ . Por ejemplo se remite a US 4,384,902 o WO 97/40208. Sin embargo, en el mercado crece el número de clientes que desean métodos totalmente libres de cromo para el pasivado. De allí que para evitar el empleo de  $\text{Cr(VI)}$  ó  $\text{Cr(III)}$  ha ganado importancia el empleo creciente de polímeros.

En principio se conocen métodos libre de cromo para el pasivado mediante el empleo de polímeros orgánicos.

## ES 2 342 940 T3

DE-A 195 16 765 manifiesta un método libre de cromo y flúor para generar capas de conversión sobre superficies metálicas de Zn o Al. La solución ácida empleada para el pasivado abarca un polímero soluble en agua, ácido fosfórico así como complejos quelatos de Al. No se manifiesta el empleo de entrelazantes para el pasivado.

- 5 DE-A 197 54 108 manifiesta un agente acuoso libre de cromo para la protección contra la corrosión el cual abarca hexafluoro-aniones de Ti(IV) y/o Zr(IV), iones vanadio, iones cobalto y ácido fosfórico. De modo opcional pueden añadirse además diferentes polímeros formadores de película. No se manifiesta el empleo de entrelazantes.

- 10 DE-A 199 23 084 manifiesta un agente acuoso libre de cromo para la protección contra la corrosión, el cual contiene hexafluoro-aniones de Ti(IV), Si(IV) y/o Zr(IV), un ácido organofosfónico así como un polímero o copolímero orgánico formador de película soluble en agua o dispersable en agua. Como agentes ligantes poliméricos se manifiesta además una multiplicidad de otros polímeros, entre otros ácido acrílico y ácido metacrílico. También se manifiesta el empleo como entrelazantes de derivados de urea, resinas de epóxido, poliisocianatos (bloqueados) o sus derivados oligoméricos. Sin embargo, las resinas de epóxido a base de unidades de bisfenol A o F y epiclorhidrina no son solubles en agua. En la forma preferida de operar de DE-A 199 23 084 se emplea de modo opcional una dispersión de (met) acrilato en combinación con una resina de epóxido. Sin embargo las dispersiones son en general menos adecuadas que las soluciones homogéneas puesto que por un lado los agentes dispersantes auxiliares y surfactantes presentes en las dispersiones pueden ser molestos y además la baja viscosidad hace posible una sólo muy mala regulación del espesor de la película. Los sistemas homogéneos son más fáciles de aplicar porque la viscosidad puede ser regulada fácilmente mediante el contenido de solvente. La combinación de un polímero soluble en agua con más de 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico con un entrelazante soluble en agua no es manifestada en la DE-A 199 23 084.

- 25 EP-A 787 830 manifiesta una mezcla libre de cromo para el tratamiento de superficies metálicas, que abarca una resina orgánica que contiene grupos OH, ácido fosfórico y por lo menos un ión metálico, por ejemplo Co, Cu, Fe, Mn, Sn o V. En los ejemplos se manifiestan también copolímeros que exhiben unidades de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico. La cantidad de unidades de ácido (met)acrílico en los copolímeros está sin embargo en cada caso claramente por debajo de 50% en peso. Aparte de ello, como comonomeros se emplean sobre todo acrilatos. Los copolímeros manifestados no son polímeros homogéneos solubles en agua. El escrito menciona también de modo opcional el empleo de entrelazantes epoxi. Sin embargo no se manifiesta, la combinación de un polímero soluble en agua con más de 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico con un entrelazante soluble en agua.

- 35 JP-A 56-000279 manifiesta un método libre de Cr para el tratamiento de superficies, en el cual se trata la superficie de Zn o de acero galvanizado con una solución acuosa de una poliamina así como una sal metálica de ácido fítico. No se manifiesta el empleo de entrelazantes.

En nuestro registro DE 103 07 973.4 aún no publicado se describe el empleo de polímeros ricos en carboxilato para el pasivado de metales. No se manifiesta el empleo de entrelazantes.

- 40 Aparte de alcanzar una muy buena protección contra la corrosión, un método libre de cromo para el pasivado también tiene que satisfacer todavía una serie de exigencias técnicas.

- 45 El pasivado es hecho técnicamente por ejemplo de manera que se sumerge la pieza de trabajo que va a ser pasivada en una solución pasivante. Para ello pueden colocarse las piezas de trabajo sueltas (por ejemplo tornillos) dentro de un tambor y sumergir el tambor. Las piezas de trabajo grandes pueden también ser montadas sobre un soporte adecuado, y sumergir soporte. En el método de inmersión el tiempo de contacto entre la solución pasivante y la pieza de trabajo puede ser determinado por el experto de manera comparativamente libre, y con ello pueden producirse también capas de pasivado con un espesor preciso. Desde luego, el tiempo de contacto puede estar en el rango de minutos. Por esta técnica, comúnmente las piezas de trabajo más complejas son unidas primero, por ejemplo soldadas mediante partes de acero y en esto galvanizadas y pasivadas como un todo.

- 50 Para la producción de piezas de trabajo metálicas con superficie como por ejemplo partes de automóvil, partes de carrocería, revestimiento de máquinas, revestimientos de fachadas, revestimientos de techos o perfiles de ventanas, se conforman láminas metálicas por medio de técnicas adecuadas como punzonado, taladrado, plegado, perfilado y/o embutido profundo. Elementos grandes, como por ejemplo carrocerías de automóvil son unidos dado el caso mediante soldado de varias partes individuales. Para esto las materias primas son comúnmente largas bandas de metal que son producidas mediante laminado del metal y son llevadas hasta rollos (denominados "bobinas") para el almacenamiento y transporte.

- 60 El galvanizado y pasivado de tales cintas metálicas es hecho a escala industrial en instalaciones continuas. Ante todo, para el galvanizado la cinta metálica es conducida a través de un dispositivo para el efecto, por ejemplo una con zinc fundido, y a continuación directamente a través de otro dispositivo para el pasivado, por ejemplo asimismo una tina con un dispositivo de lavado. Por regla general, otras etapas del método se hacen en forma continua, por ejemplo etapas de limpieza o lavado o también la aplicación de una primera capa de laca sobre la capa de pasivación. Las velocidades típicas con las que las bandas metálicas son conducidas a través de las instalaciones continuas están en 65 50 a 100 m/min. Esto significa que el tiempo de contacto entre la superficie metálica y la preparación empleada para la pasivación es muy corto. Comúnmente, para el tratamiento se dispone de sólo unos pocos segundos. De allí que un método adecuado a escala industrial tiene que exhibir sin embargo resultados sobresalientes con tan sólo cortos tiempos de contacto.

De allí que fue objetivo de la invención poner a disposición un método mejorado esencialmente libre de Cr para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, el cual frente al estado de la técnica ofreciera una protección mejorada contra la corrosión y en el cual sin embargo, para un resultado satisfactorio, sólo fueran necesarios tiempos de contacto cortos entre la superficie metálica y la preparación empleada para el pasivado.

En particular el método debería ser ejecutado también de manera continua.

De acuerdo con ello, se encontró un método esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, en el cual se trata la superficie del metal con una preparación acuosa ácida de un polímero el cual incluye grupos -COOH y/o sus sales, donde la preparación (Z) empleada para el tratamiento abarca por lo menos

(a) por lo menos un polímero o copolímero (A) soluble en agua esencialmente no entrelazado el cual incluye por lo menos 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico, así como

(b) agua o una mezcla acuosa de solventes (B) que contiene por lo menos 50% en peso de agua,

y se trata la superficie además con por lo menos un entrelazante soluble en agua, donde el entrelazante incluye por lo menos 2 grupos entrelazantes elegidos de entre los grupos azirano, oxirano o tiirano, los cuales están unidos mutuamente por medio de un grupo de unión (X) que incluye por lo menos 2 átomos de carbono, el número promedio de peso molecular  $M_n$  del entrelazante es de 112 a 5000 g/mol, la solubilidad del entrelazante en agua es de por lo menos 10 g/l, y el tratamiento con el entrelazante se hace antes, después o simultáneamente con el tratamiento con la preparación (Z).

En una forma preferida de operar de la invención, la superficie metálica es la superficie de una cinta metálica y además preferiblemente la pasivación se hace por medio de un método continuo.

La invención se refiere además a una capa de pasivado sobre una superficie metálica de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, la cual es obtenible mediante el método, superficies metálicas que abarcan al etapa de pasivado así como una preparación para la pasivación.

Para la invención, es de ejecutar en detalle lo que sigue:

En el sentido de esta invención, el concepto “esencialmente libre de cromo” significa que el efecto realmente pasivante es provocado por el polímero empleado en combinación con el entrelazante así como dado el caso otros componentes de la preparación. Sin embargo, no debería excluirse que se pudieran añadir pequeñas cantidades de compuestos de cromo para el control fino de las propiedades de la capa de pasivado. Las cantidades no deberían exceder 10% en peso, preferiblemente 5% en peso y muy particularmente preferido 2% en peso referido a la cantidad de polímero y entrelazante empleados conjuntamente, donde además no debería excederse un contenido de 2% en peso, preferiblemente 1% en peso y particularmente preferido 0,5% en peso de cromo referido a los componentes de la mezcla. En caso de que se deban emplear compuestos de cromo, deberían emplearse preferiblemente compuestos de Cr(III). El contenido de Cr(VI) debería ser mantenido cualquier caso tan bajo que el contenido de Cr(VI) sobre el metal pasivado no excediera 1 mg/m<sup>2</sup>.

Preferiblemente la preparación empleada para el pasivado no incluye Cr(VI) y particularmente preferido compuestos de cromo de ningún tipo, y tampoco en ninguna otra etapa del método se emplean compuestos de cromo en cuestión del mismo grado de oxidación. Pero en este caso de manera indirecta y de por si involuntaria pueden introducirse pequeñas cantidades de cromo en el método. En tanto precisamente en el método acorde con la invención se emplean aleaciones de zinc o aluminio o acero galvanizado, las cuales incluyen cromo como componente de la aleación, en el cual el hierro está aleado con cromo, está siempre en el campo de lo posible que pequeñas cantidades de cromo estén disueltas en el metal que va a ser tratado mediante la preparación empleada para el método y de modo correspondiente puedan llegar de manera involuntaria en la preparación. También en el empleo de tales metales y las consecuencias resultantes de ello, el método debería ser contemplado como “esencialmente libre de cromo”.

Las superficies metálicas que son pasivadas por medio del método acorde con la invención son superficies de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. En ello, las superficies pueden consistir en su totalidad de cuerpos o bien piezas de trabajo de los metales o bien aleaciones en cuestión. Las superficies también pueden ser de cuerpos recubiertos con Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, donde los cuerpos pueden consistir de otros materiales, por ejemplo de otros metales, aleaciones, polímeros o materiales de unión. En particular las superficies pueden ser de hierro o acero galvanizados. En una forma particularmente preferida del método, la superficie es una cinta metálica, en particular acero galvanizado electrolíticamente o acero galvanizado en caliente.

Las aleaciones de Zn o de Al son conocidas por los expertos. Dependiendo del propósito deseado de aplicación, el experto elige el tipo y cantidad de componentes de aleación. Los componentes típicos de aleaciones de zinc incluyen en particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Los componentes típicos de las aleaciones de aluminio incluyen en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. Pueden ser también aleaciones de Al/Zn, en las cuales están presentes Al y Zn en aproximadamente las mismas cantidades. El acero es obtenible comercialmente recubierto con tales aleaciones.

## ES 2 342 940 T3

La preparación (Z) empleada para el pasivado abarca por lo menos un polímero o copolímero (A) no entrelazado, soluble en agua, el cual abarca por lo menos 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico (a1). Los grupos COOH pueden estar presentes también total o parcialmente en forma de sales, por ejemplo como sales de amonio o de sodio.

5 En el sentido de esta invención, el concepto soluble en agua debería significar que el o los polímeros o bien copolímeros (A) empleados, deberían ser solubles en agua de manera homogénea. Las dispersiones acuosas de partículas entrelazadas de polímeros de por sí insolubles en agua no pertenecen al alcance de esta invención.

10 Preferiblemente los (co)polímeros empleados son completamente miscibles con agua, aún cuando esto no sea absolutamente indispensable en todos los casos. Por lo menos ellos tienen que ser solubles en agua en tal extensión que sea posible el pasivado por medio del método acorde con la invención. Por regla general los (co) polímeros empleados deberían exhibir una solubilidad de por lo menos 50 g/l, preferiblemente 100 g/l y particularmente preferido por lo menos 200 g/l.

15 El experto en el campo de los polímeros solubles en agua sabe que la solubilidad en agua de los polímeros que contienen grupos COOH puede depender del valor de pH. De allí que como punto de referencia debería elegirse el valor de pH deseado para el respectivo propósito de uso. Un (co) polímero que en un determinado valor de pH no tiene una suficiente solubilidad para el propósito previsto de empleo, puede exhibir en otro valor del pH una solubilidad suficiente.

20 El polímero o copolímero (A) pueden ser ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico puros.

(A) puede ser preferiblemente un copolímero que incluye por lo menos 50 a 99% en peso de unidades de ácido (met)acrílico (Aa) así como adicionalmente 1 a 50% en peso de por lo menos otro comonomero etilénicamente insaturado diferente de ácido (met)acrílico.

25 Preferiblemente el copolímero incluye 60 a 95% en peso, particularmente preferido 65 a 90% en peso y muy particularmente preferido 70 a 85% en peso de unidades de ácido (met)acrílico (Aa).

30 Los comonomeros tienen que llenar una serie de exigencias: ellos tienen que formar copolímeros con ácido (met)acrílico así como dado el caso con otros comonomeros. Además también el copolímero (A) tiene que ser soluble en agua.

35 El por lo menos un comonomero es en particular por lo menos un comonomero (Ab) diferente de ácido (met)acrílico, el cual dispone de un grupo etilénicamente insaturado y un grupo ácido. En ello puede tratarse asimismo de grupos carboxilato, pero también de otros grupos ácidos como por ejemplo ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácido sulfónico. Los comonomeros pueden en cada caso estar dotados sólo con grupos ácidos del mismo tipo o también de diferente tipo. Evidentemente pueden usarse también varios comonomeros diferentes (Ab) con grupos ácidos.

40 Los ejemplos de comonomeros (Ab) abarcan ácidos que exhiben grupos COOH de la fórmula general  $RHC=CH-(CH_2)_n-COOH$  con  $n=1$  a 8, y  $R=H$  o  $C_1$  a  $C_3$  como por ejemplo ácido vinilacético, ácido crotónico o ácido isocrotónico, ácidos insaturados que exhiben dos grupos COOH como ácido maleico o ácido fumárico, ácidos que exhiben grupos fosfónico como ácido vinilfosfónico, ácido alifosfónico o ácido 3-butenilfosfónico, ácidos que exhiben grupos fosfórico como monoviniléster de ácido fosfórico, monoaliléster de ácido fosfórico, (mono-3-butenil)éster de ácido fosfórico o (fosfonoxietil) éster del ácido metacrílico o ácidos que exhiben grupos sulfónico como ácido estirenosulfónico.

45 Ejemplos particularmente adecuados de comonomeros (Ab) incluyen ácido maleico, ácido fumárico y ácido vinilfosfónico.

50 Preferiblemente están presentes 2 a 50 y particularmente preferido 5 a 40% en peso de otros comonomeros (Ab).

55 El copolímero (A) puede incluir además uno o varios comonomeros (Ac), los cuales incluyen un grupo etilénicamente insaturado pero ningún grupo ácido. Ejemplos de tales monómeros abarcan olefinas como etileno, propileno o estireno, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos, en particular como acetato de vinilo o propionato de vinilo así como además en particular (met)acrilatos con diferentes radicales alcohol como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Puede ser también monómero que exhibe grupos OH, como por ejemplo p-vinilfenol o en particular ácido (met)acrílico etoxilado o propoxilado.

60 Los comonomeros (Ac) son empleados para el control fino de las propiedades. En caso de que estén presentes, entonces sus cantidades determinan según las propiedades deseadas del polímero, por ejemplo su solubilidad. Por regla general las cantidades no deberían superar 30% en peso, preferiblemente 20% en peso, particularmente preferido 10% en peso y muy particularmente preferido 5% en peso.

65 Los copolímeros (A) pueden ser producidos según métodos conocidos por los expertos. Preferiblemente los polímeros y/o copolímeros son producidos mediante copolimerización por radicales libres de los componentes mencionados (Aa) así como dado el caso (Ab) y/o (Ac). En casos especiales, para el control fino las propiedades pueden emplearse monómeros con más de un grupo etilénicamente insaturado, el cual de modo correspondiente actúa como

## ES 2 342 940 T3

entrelazante. En todo caso ellos deberían ser empleados en cantidades muy pequeñas, de manera que el polímero permanezca de manera esencialmente no entrelazada. Por regla general la cantidad de un monómero entrelazante no debería superar 1% en peso, preferiblemente 0,5% en peso y preferiblemente no debería emplearse por ningún motivo.

La producción de los polímeros puede ocurrir también, de modo que para polimerización en el caso de los monómeros ácidos no se emplean los ácidos libres sino en forma de sus sales, ésteres, anhídridos u otros derivados que se pueden hidrolizar. Se obtienen entonces grupos ácido libres en una etapa separada mediante la hidrólisis, dado el caso empleando bases adecuadas. En particular se polimeriza ácido maleico en la forma común partiendo de anhídrido maleico y se hidroliza no hasta después de la polimerización o eventualmente incluso en la preparación.

En principio, el peso molecular promedio de los (co)polímeros empleados no tiene limitación, en tanto los (co) polímeros sean solubles en agua de manera homogénea en una medida suficiente. Es determinado por el experto dependiendo del propósito de aplicación deseado. Mediante la elección de un peso molecular determinado, el experto por ejemplo influye y regula de manera acertada la viscosidad en la preparación para el propósito deseado. En general el peso promedio  $M_w$  del polímero es de 500 a 2 000 000 g/mol, preferiblemente 1000 a 1 000 000, particularmente preferido 2000 a 500 000 g/mol y muy particularmente preferido 3000 a 300 000 g/mol.

De modo particularmente preferido el copolímero (A) es uno construido de ácido (met)acrílico y anhídrido maleico, en particular de 70 a 80% en peso de ácido (met)acrílico así como 20 a 30% en peso de anhídrido maleico.

Además, aparte de ácido (met)acrílico y anhídrido maleico pueden emplearse como otro comonómero preferiblemente ácido vinilfosfónico en cantidades de 1 a 30% en peso, preferiblemente 1 a 20% en peso y particularmente preferido 1 a 10% en peso. Un copolímero preferido puede por ejemplo estar construido de 70 a 80% en peso de ácido (met)acrílico, 15 a 25% en peso de anhídrido maleico así como 1 a 10% en peso de ácido vinilfosfónico.

Las unidades de anhídrido maleico son hidrolizadas inmediatamente en el comienzo, de modo paralelo o a continuación de la polimerización, hasta unidades de ácido maleico, preferiblemente con una base como por ejemplo trietanolamina.

Como componente (b), la preparación (Z) empleada para el método acorde con la invención abarca preferiblemente sólo agua o una mezcla de solventes acuosos que contiene por lo menos 50% en peso de agua. En caso de que se emplee una mezcla acuosa, la mezcla incluye preferiblemente por lo menos 65% en peso, particularmente preferido por lo menos 80% en peso y muy particularmente preferido por lo menos 95% en peso de agua. Los datos se refieren en cada caso a la cantidad total de todos los solventes. Otros componentes de una mezcla son solventes miscibles con agua. Los ejemplos abarcan monoalcoholes como metanol, etanol o propanol, alcoholes mayores como etilenglicol o polietilenglicol y etilalcoholes como butilglicol o metoxipropanol.

Como solvente se emplea preferiblemente sólo agua.

La concentración de los polímeros o copolímeros (A) en la preparación es determinada por el experto dependiendo del propósito de aplicación deseado. Por ejemplo el espesor de la capa de pasivado depende de la técnica del método elegido, pero también por ejemplo de la viscosidad de la mezcla empleada para el pasivado. En general ha dado un resultado una concentración de 0,01 g/l a 500 g/l, preferiblemente 0,1 g/l a 200 g/l, y particularmente preferido 0,5 g/l a 5 g/l. Las concentraciones indicadas se refieren a la preparación lista para el uso. Por regla general es posible emplear primero que todo un concentrado, el cual es diluido primariamente en forma local con agua o con otra mezcla de solventes hasta la concentración deseada.

La preparación acorde con la invención (Z) empleada es ácida. Ella exhibe en general un valor de pH de 1 a 6, donde dependiendo del sustrato y tipo de aplicación así como duración del efecto de la preparación (Z) sobre la superficie, pueden elegirse rangos más estrechos de pH. Por ejemplo se ajusta el valor de pH para el tratamiento de superficies de aluminio preferiblemente en el rango de 2 a 4 y en tratamiento de zinc o de acero galvanizado preferiblemente en el rango de 2 a 5.

El valor del pH de la preparación puede ser controlado por un lado mediante el tipo y concentración del polímero o copolímero que exhibe grupos COOH y se genera con ello de modo automático.

La preparación puede incluir también de manera opcional por lo menos un ácido inorgánico u orgánico o sus mezclas. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos fosfórico, sulfúrico, o que contienen nitrógeno como ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido m-nitrobenzenosulfónico y derivados de ellos, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bórico, ácido fórmico, ácido oxálico o ácido acético. Preferiblemente se elige el ácido de entre el grupo compuesto por  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido fórmico o ácido acético. Son particularmente preferidos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y/o  $\text{HNO}_3$ . Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes ácidos.

El tipo y concentración del ácido en la preparación (Z) es determinado por el experto dependiendo del propósito deseado de aplicación y del valor de pH. En general ha funcionado bien una concentración de 0,01 g/l a 30 g/l, preferiblemente 0,05 g/l a 3 g/l, y particularmente preferido 0,1 g/l a 5 g/l.

## ES 2 342 940 T3

De acuerdo con la invención, se emplea para el método además por lo menos un entrelazante soluble en agua, donde el entrelazante incluye por lo menos 2 grupos entrelazantes elegidos de entre el grupo de azirano, oxirano o tiirano. Por regla general el entrelazante empleado exhibe en cada caso sólo un tipo de grupo entrelazante, aún cuando en casos especiales deberían ser posibles concesiones a esta regla. Así mismo se prefiere el empleo de varios entrelazantes diferentes cuando éstos exhiben sólo un tipo del grupo entrelazante.

Preferiblemente el entrelazante empleado debería ser completamente miscible con agua aún cuando esto no es absolutamente indispensable en todos los casos. Ellos tienen que ser solubles en agua por lo menos en una extensión tal que sea posible el pasivado por medio del método acorde con la invención. El entrelazante empleado exhibe una solubilidad en agua de por lo menos 10 g/l, preferiblemente 30 g/l y particularmente preferido por lo menos 60 g/l.

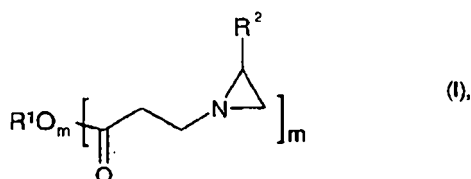
El número promedio de peso molecular  $M_n$  del entrelazante es de 112 a aproximadamente 5000 g/mol, preferiblemente 150 a 2500 g/mol y particularmente preferido 200 a 2000 g/mol.

Por lo menos dos grupos entrelazantes están unidos mutuamente por medio de un grupo de unión X que incluye por lo menos 2 átomos de carbono. En grupos oxirano y tiirano es posible, por naturaleza, una unión solo en posiciones 2 o bien 3 del anillo triangular. En grupos azirano entra adicionalmente en consideración también la posición 1. Esta es también la posición preferida. Se prefieren los entrelazantes de oxirano o azirano.

El grupo de unión X pueden ser un grupo alifático, aromático o arilalifático de cadena recta o ramificada o cíclico, el cual puede exhibir aún adicionalmente heteroátomos o sustituyentes. El grupo de unión es preferiblemente un grupo alifático de cadena recta o ramificada, en el cual átomos de carbono no vecinos también pueden ser reemplazados por átomos de O.

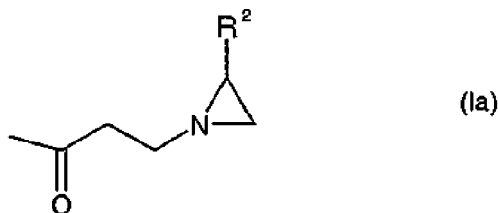
El entrelazante abarca por lo menos 2 grupos entrelazantes. En principio, el número de grupos entrelazantes no está limitado. Ha dado buen resultado un número grupos entrelazantes de 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 y particularmente preferido 3 a 6.

En particular para la forma de operar de la presente invención han dado buenos resultados entrelazantes que exhiben por lo menos dos grupos azirano de la fórmula general (I)



donde m es un número natural  $\geq 2$ . Preferiblemente m es un número natural de 2 a 6.  $\text{R}^2$  es H y/o grupo metilo. Preferiblemente una molécula de entrelazante incluye solo los mismos radicales  $\text{R}^2$  en el grupo entrelazante y particularmente preferido  $\text{R}^2$  es un átomo de H.

El radical  $\text{R}^1\text{O}_m$ - es un alcoxiradical alifático con valor m. El radical exhibe por lo menos m átomos de O, ligados al radical m de la fórmula general (Ia).



Por consiguiente los grupos azirano están ligados en cada caso con el radical  $\text{R}^1\text{O}_m$  por los grupos de unión.

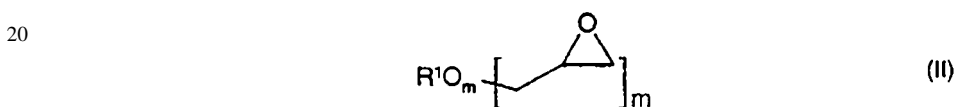
Los alcoxiradicales alifáticos  $\text{R}^1\text{O}_m$  pueden exhibir en el radical  $\text{R}^1$  otros átomos de O u otros heteroátomos como por ejemplo N. Ellos se derivan de los correspondientes alcoholes alifáticos  $\text{R}^1(\text{OH})_{m'}$ , donde  $m' \geq m$ .

Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen glicol, propanodiol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, pentanodiol, hexanodiol, diglicol, triglicol, oligo- o polietilenglicol, glicerina, polipropilenglicol, neopentilglicol, poliglicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano) o azúcares como por ejemplo glucosa o sorbitol. Los alcoholes también pueden reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno para dar di-

o polieteroles con mayor número de grupos funcionales. Preferiblemente se emplean productos exclusivamente etoxilados. Los alcoholes pueden ser oligómeros o bien polímeros de pesos moleculares adecuados los cuales incluyen unidades de vinilalcoholes, como por ejemplo polivinilalcohol o bien copolímeros de polivinilalcohol.

5 Para la ejecución de esta invención preferiblemente son adecuados glicol, butanodiol, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno, se prefiere particularmente trimetilolpropano.

10 Para la producción del entrelazante de la fórmula general (I) puede hacerse reaccionar primero que todo un m-alcohol de la fórmula general  $R^1(OH)_m$  con ácido (met)acrílico o un derivado adecuado de ácido (met)acrílico hasta dar un éster de ácido (met)acrílico. No tienen que reaccionar todos los grupos OH del alcohol, en tanto reaccionen por lo menos 2. Para la realización de esta reacción es adecuado en particular el anhídrido (met)-acrílico. El éster obtenido se hace reaccionar en una segunda etapa de reacción con azirano o 2-metilazirano, donde el azirano se adiciona sobre el doble enlace de la unidad de ácido (met)acrílico por medio de una adición de Michael. Los entrelazantes de la fórmula 15 (I) que incluyen grupos azirano también obtenibles comercialmente por ejemplo con Corial® Härter (compañía BASF AG). En otra forma de operar de la invención han dado buen resultado entrelazantes que exhiben por lo menos dos grupos oxirano de la fórmula general (II)



25 donde m es un número natural  $\geq 2$ . Preferiblemente m es un número natural de 2 a 6.

30 La abreviatura  $R^1O_m$  tiene en ello el significado presentado. Los radicales preferidos en los entrelazantes (II) se derivan de glicerina, oligoglicerinas, en particular di- o triglicerinas, glicol o polietilenglicoles de la fórmula general  $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ , donde n representa preferiblemente 2 a 25.

35 Para la producción del entrelazante de la fórmula (II) puede hacerse reaccionar un polialcohol de la fórmula general  $R_1(OH)_m$  con cloruro de glicidilo. No tienen que reaccionar todos los grupos OH del alcohol, en tanto reaccionen por lo menos 2. Diferentes entrelazantes de la fórmula (II) que incluyen grupos oxirano son obtenibles comercialmente, por ejemplo bajo la marca Denacol® (compañía Nagase Chemicals Ltd.).

40 El experto hace una adecuada elección entre los en principio posibles entrelazantes, dependiendo de las condiciones deseadas de la pasivación y de las propiedades deseadas de la capa de pasivado.

Los entrelazantes solubles en el agua acordes con la invención empleados pueden estar disueltos en la preparación (Z), de manera que ocurre simultáneamente el tratamiento de la superficie metálica con el entrelazante y el tratamiento con la preparación.

45 También es posible tratar la superficie con el entrelazante en una etapa separada antes y/o después del tratamiento con la preparación. Este último es particularmente recomendable cuando el entrelazante no es totalmente inerte en la preparación elegida y las condiciones elegidas de pasivado, sino que reaccionan con los componentes de la preparación. También se evitan de manera ventajosa las reacciones no deseadas, en lo que el entrelazante se mezcla con la preparación inmediatamente antes de la aplicación.

50 Dependiendo de las propiedades deseadas, el experto determina la relación del entrelazante al polímero. Por regla general ha dado buen resultado una relación de polímero a entrelazante de 0,05 : 1 a 50 : 1, preferiblemente 0,1 a 20:1 y particularmente preferido 0,5:1 a 10:1.

55 Sobre los componentes mencionados, la preparación puede incluir aún otros componentes opcionales.

Los componentes presentes opcionalmente pueden ser por ejemplo compuestos de iones metálicos de transición, por ejemplo de Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Ti, Zr, Hf, Bi, Cr y/o de los lantánidos. En caso de que el Cr este presente, las cantidades definidas al principio no deberían ser excedidas. Preferiblemente no se emplean compuestos de Cr(VI), en suma particularmente preferido ningún compuesto de cromo. Pueden también ser compuestos de elementos de los grupos principales, como por ejemplo Si y/o Al. Los compuestos pueden ser empleados por ejemplo en forma de los respectivos complejos acuosos. También pueden ser complejos con otros ligandos como por ejemplo complejos del fluoruro y Ti(IV), Zr(IV) o Si(IV) u oxometalatos como por ejemplo M o  $O_4^{2-}$  o  $WO_4^{2-}$ . Además pueden emplearse también complejos con ligandos típicos que forman quelatos como ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido metilglicindiacético (MGDA).



## ES 2 342 940 T3

Otros componentes incluyen compuestos superficialmente activos, inhibidores de corrosión o sustancias auxiliares típicas de galvanoplastia.

5 Dependiendo de la aplicación deseada, el experto hace una correspondiente adecuada elección entre los en principio posibles componentes opcionales así como sus cantidades.

10 En el método acorde con la invención, para el pasivado de superficies metálicas se trata la superficie del metal con la preparación (Z) así como con el entrelazante, por ejemplo mediante atomizado, inmersión o enrollado. Para eliminar la solución sobrante de tratamiento, después de un proceso de inmersión puede dejarse escurrir la pieza de trabajo; en chapas, láminas metálicas o similares también se estrangula o remueve con cuchilla la solución excedente de tratamiento. En el tratamiento se presenta quimisorción sobre la superficie del metal de por lo menos parte del polímero empleado así como de otros componentes de la preparación de modo que se materializa una sólida unión entre la superficie y los componentes. Por regla general, el tratamiento con la preparación ocurre a temperatura ambiente, sin que en principio por ello deban excluirse temperaturas más altas.

15 En caso de que el entrelazante no esté presente en la preparación, así mismo preferiblemente se disuelve el entrelazante en agua y se aplica sobre la superficie de metal por ejemplo mediante atomizado, enrollado o inmersión antes y/o después del tratamiento con la preparación sin entrelazante. Evidentemente, una parte del entrelazante puede estar presente en la preparación, mientras que una segunda parte del entrelazante es aplicada en una segunda etapa separada.

20 El tratamiento puede ser un proceso denominado de “no enjuague”, en el cual la solución de tratamiento es secada directamente en un horno de secado inmediatamente después de la aplicación sin lavado.

25 También es posible post-lavar la superficie con un líquido limpiador después del tratamiento, en particular con agua, para eliminar de la superficie los residuos la preparación empleada acorde con la invención.

30 El entrelazamiento del polímero mediante el entrelazante puede ocurrir a temperatura ambiente. Preferiblemente se calienta la superficie metálica después del tratamiento con la preparación y con el entrelazante. Ha dado buen resultado una temperatura de 30°C a 120°C, preferiblemente 40°C a 100°C y particularmente preferido 50°C a 80°C.

35 El tratamiento de la superficie metálica con la preparación y el entrelazante puede ocurrir de manera discontinua o preferiblemente de manera continua. Para el tratamiento de cintas metálicas es particularmente adecuado un método continuo. Con esto la cinta metálica es conducida a través de una tina o un dispositivo de atomización con la preparación así como de modo opcional por una tina o dispositivo de atomización para el entrelazante así como de modo opcional a través de otras estaciones de post o pretratamiento.

40 El experto determina la duración del tratamiento, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa, de la mezcla empleada para el tratamiento y de las condiciones técnicas marco. Ellas pueden ser menores a un segundo o varios minutos. En los métodos continuos ha dado un resultado particularmente bueno poner en contacto la superficie con la preparación por una duración de 1 a 60 s.

45 Si se añade el entrelazante a la preparación o si se trata la superficie metálica con el entrelazante en una etapa separada, es decidido por el experto dependiendo del resultado deseado así como de las relaciones. El empleo de una preparación, que ya contiene el entrelazante, es más sencillo y más barato de realizar porque no es necesaria una segunda etapa separada del método.

50 Por otro lado, el tratamiento con la preparación y con el entrelazante en dos (o tres) etapas separadas del método ha tenido la ventaja de que con ello se obtienen más grados de libertad técnica del método, los cuales pueden ser aprovechados para efectos particulares.

55 Por regla general, la preparación que contiene el entrelazante por lo menos no puede ser calentada por tiempos largos a altas temperaturas porque por otro lado por lo menos parte del entrelazante reacciona de manera anticipada y no deseada con el polímero, con otros componentes de la preparación o consigo mismo. Debido a tales reacciones laterales no deseadas pueden deteriorarse propiedades de la capa de pasivado y con mala suerte incluso pueden obtenerse resultados completamente inútiles. De aquí que comúnmente en este caso el tratamiento tiene que ocurrir esencialmente a temperatura ambiente.

60 Si el tratamiento con el entrelazante es realizado en una etapa separada entonces puede hacerse el tratamiento con la preparación a temperaturas claramente más altas, por ejemplo a 50 a 80°C, sin que sean de temer reacciones no deseadas del entrelazante. Mediante ello puede acelerarse la formación de la capa de pasivado y/o influirse en otras propiedades de la misma como por ejemplo su espesor. El tratamiento con el entrelazante ocurre entonces en una etapa separada, por ejemplo con una solución del entrelazante a temperatura ambiente. Puede entonces ocurrir también antes del tratamiento con la preparación.

65 De modo opcional el método acorde con la invención puede también incluir una o varias etapas de pretratamiento. Por ejemplo, puede tratarse la superficie metálica antes del pasivado con la preparación empleada acorde con la invención, por ejemplo para eliminar grasas o aceites. Además ella puede ser calentada antes del pasivado para eliminar

capas de óxido, cascarilla, una protección temporal contra la corrosión y similares. Además la superficie tiene que ser lavada también dado el caso con agua antes y entre tales etapas de pretratamiento, para eliminar los residuos de soluciones de lavado o soluciones de decapado.

5 Por medio del método acorde con la invención es obtenible un capa de pasivado sobre una superficie metálica de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. No se conoce la estructura exacta y composición de la capa de pasivado. Aparte de los óxidos amorfos comunes, ella incluye el aluminio o el zinc así como dado el caso otros metales, también los productos de reacción del polímero así como el entrelazante así como dado el caso otros componentes de la capa. La composición de la capa de pasivado no es homogénea sino que los componentes parecen exhibir gradientes de  
10 concentración.

El espesor de la capa de pasivado es regulado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa. Por regla general el espesor es de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,1 a 2,5  $\mu\text{m}$ , y particularmente preferido 1 a 2  $\mu\text{m}$ . El espesor es influido por el tipo y cantidad de componentes aplicados así como el tiempo de acción. Además puede  
15 influirse a través de parámetros técnicos del método, por ejemplo por remoción con cuchilla o laminado de la solución de tratamiento aplicada en demasía.

En ello el espesor de la capa es calculado mediante diferencia de peso antes y después de la acción de la mezcla empleada acorde con la invención sobre la superficie metálica bajo el supuesto de que la capa exhibe una densidad  
20 específica de 1 kg/l. En lo que sigue se entiende por "espesor de la capa" siempre un tamaño determinado de modo semejante, independientemente de ello, el cual muestra efectivamente la densidad específica de la capa. Estas capas delgadas son suficientes para alcanzar una sobresaliente protección contra la corrosión. Mediante tales capas delgadas se garantiza la exactitud dimensional de las piezas de trabajo pasivadas.

25 Otro objetivo de la presente inscripción es una superficie metálica que incluye la capa de pasivado con la invención. La capa de pasivado es aplicada inmediatamente sobre la verdadera superficie metálica. En una forma preferida de operar es una cinta metálica de acero, la cual incluye un revestimiento de Zn o de una aleación de Zn, y sobre la cual se aplica la capa de pasivado acorde con la invención.

30 La superficie metálica con capa de pasivado puede en principio ser sobrelacada según forma y tipos conocidos con una o varias capas de laca que da color o generadora de efecto. En principio son conocidas por los expertos lacas típicas, sus mezclas así como típicas series de capas en varios revestimientos de laca.

Mediante el empleo acorde con la invención de un entrelazante soluble en agua se aumenta claramente la eficacia  
35 de la capa de pasivado frente a capas sin entrelazante.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar en más detalle la invención:

## 40 *Descripción general de la prueba*

Para los ejemplos y ejemplos de comparación se emplearon láminas de prueba de acero galvanizado (cobertura de zinc de 20  $\mu\text{m}$  por un solo lado).

45 En los ejemplos se eligió el siguiente pretratamiento de láminas:

Se sumergieron por 10 s láminas no pasivadas de acero en una solución de limpieza de HCl al 0,5% y 0,1% en etoxilato de alquifenol con 10 unidades de óxido de etileno, se lavaron inmediatamente con agua y a continuación se secaron con nitrógeno.

50

Preparación de las mezclas para el pasivado:

Se homogenizaron en cada caso soluciones acuosas al 5% del polímero empleado en cada caso y se colocaron en  
55 un baño de inmersión. Las soluciones contenían además 0,1% en peso de  $\text{HNO}_3$  o de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las láminas previamente limpiadas fueron sumergidas por 10 s y secadas a temperatura ambiente. A continuación se protegieron con cinta los bordes de las láminas pasivadas para evitar el efecto de borde.

Las láminas fueron pasivadas como se describe mejor abajo.

60

Se determinó el espesor de la capa de pasivado mediante diferencia de pesado antes y después de actuar la mezcla empleada acorde con la invención sobre la superficie metálica y bajo el supuesto de que la capa tenía una densidad específica de 1 kg/l. En lo que sigue, se entiende siempre por "espesor de capa" un tamaño determinado de modo semejante, independientemente de él, el cual exhibe el espesor específico de la capa.

65

El efecto inhibitor de la corrosión fue determinado por medio de una prueba de agua salada según DIN 50021. Dependiendo de cuál tipo de daño por corrosión se observó, se definió de modo diferencial el tiempo de estadía en la prueba de corrosión.

## ES 2 342 940 T3

- Si se forman manchas blancas de un diámetro en general mayor a 1 mm (óxidos de Zn o de Al, denominado herrumbre blanco), entonces se declara el tiempo de estadía como el tiempo después del cual corresponde al grado 8 de valoración de formación de deterioro en DIN EN ISO 10289 de abril 2001, suplemento B, página 19.

- Si se forman manchas negras de un diámetro en general inferior a 1 mm antes de que se formen manchas de herrumbre blanco, entonces se declara el tiempo de estadía como el tiempo después del cual corresponde al grado 8 de valoración de formación de deterioro en DIN EN ISO 10289 de abril 2001, suplemento A, página 9.

### Ejemplo 1

#### *Capa de pasivado con entrelazante de aziridina [I] y copolímero de ácido acrílico*

Inmersión por una vez durante 10 s en una solución etanólica al 5% en peso de propionato de trimetilolpropanotris-(betaaziridino)- (solubilidad del entrelazante en agua 60 g/l). El espesor de la capa fue de 0,6  $\mu\text{m}$ .

A continuación inmersión una vez más por 10 s a temperatura ambiente en una solución acuosa al 5% de ácido poli(acrílico-comaleico) en  $\text{HNO}_3$  0,1% con una mezcla de monómeros referida al peso de 80:20 y un valor de pH ajustado con trietanolamina de 3,5. Después de un secado/endurecimiento de 5 minutos, la lámina no muestra a temperatura ambiente ningún cambio respecto al color ni al brillo metálico de la lámina original. El espesor de capa fue de 1,8  $\mu\text{m}$  (polímero + entrelazante juntos).

Se realizó una prueba de agua salada hasta calificación 8 en una atmósfera de niebla de agua salada al 5% a 35°C. El tiempo de estadía/tiempo de retención hasta el valor 8 fue de 50 h.

En la tabla 1 se resumen los resultados.

### Ejemplo 2

#### *Capa de pasivado con entrelazante de aziridina [I] y copolímero de ácido acrílico*

Inmersión por una vez durante 10 s a temperatura ambiente en una formulación acuosa al 5% de solución 1 (85% en peso de propionato de trimetilolpropanotris-(beta-aziridino), 7,5% de diacetonalcohol y 2,5% de trietilendiamina) y se secó la lámina a temperatura ambiente.

A continuación otra inmersión en solución 2 (solución al 5% de ácido poli(acrílico-comaleico) como en el ejemplo 1). Después de secado/endurecimiento por 5 minutos a temperatura ambiente, la lámina no mostró ningún cambio respecto al color y al brillo metálico frente a la lámina original. El espesor de la capa fue en total de 1,65  $\mu\text{m}$ .

Se realizó una prueba de agua salada como se describió arriba. El tiempo de estadía fue de 50 h. En la tabla 1 se resumen los resultados.

### Ejemplo 3

#### *Capa de pasivado con entrelazante de oxirano [II] y polímero de ácido acrílico*

Inmersión de una vez por 10 s a temperatura ambiente en una solución acuosa al 5% de una solución de ácido poli(acrílico-co-maleico) con una composición de monómeros en relación de peso de 80:20 y un valor de pH de 3,5 ajustado con trietanolamina así como el entrelazante glicerindiglicidiléter (Denacol® 313, solubilidad del entrelazante en agua 100 g/l), en  $\text{HNO}_3$  0,1%. La relación en peso del polímero a entrelazante fue de 32: 68.

Después de un secado/endurecimiento por 5 minutos a 80°C la lámina no mostró ningún cambio respecto al color y brillo metálico frente a la lámina original. El espesor de la capa fue de 1,4  $\mu\text{m}$ .

Se realizó una prueba de agua salada como se describió arriba. El tiempo de estadía fue de 29 h. En la tabla 1 se resumen los resultados.

### Ejemplo de comparación 1

#### *Capa de pasivado con copolímero de ácido acrílico*

Inmersión por una vez durante 10s a 40°C en una solución acuosa al 5% de solución de ácido poli(acrílico-comaleico) con una composición de monómeros referida al peso de 80:20 y un valor de pH de 3,5 ajustado con trietanolamina.

## ES 2 342 940 T3

Después de 5 minutos del secado/endurecimiento a 70°C la lámina no mostró ningún cambio respecto al color y brillo metálico frente a la lámina original. El espesor de la capa fue de 1,1  $\mu\text{m}$ .

El tiempo de estadía hasta la calificación 8 en una atmósfera de niebla de agua salada al 5% a 30°C fue de 21 h.

Ejemplo de comparación 2 o bien 2a

Tratamiento del metal solamente con  $\text{HNO}_3$  (Ej. 2) o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Ej. 2a).

Inmersión por una vez durante 10 s a temperatura ambiente en una solución acuosa al 0,1% de ácido fosfórico o ácido nítrico.

El tiempo de estadía hasta la calificación 8 en una atmósfera de niebla de agua salada al 5% a 30°C fue en cada caso <2 h.

Ejemplo de comparación 3

*Capa de pasivado con copolímero de ácido acrílico y bisfenol-A-diglicidéter*

Inmersión por una vez durante 10 s a temperatura ambiente en una solución etanólica al 5% en peso de bisfenol-A-diglicidéter. El espesor de la capa fue de 1,6  $\mu\text{m}$ .

Inmersión por una vez durante 10 s a 40°C en una solución acuosa al 5% de solución de ácido poli(acrílico-comaleico) con una composición de monómeros referida al peso de 80:20 y un valor de pH de 3,5 ajustado con trietanolamina en 0,1%  $\text{HNO}_3$ . Después de un secado/endurecimiento de 5 minutos a 70°C la lámina mostró cambios por manchado y oscurecimiento respecto al color y brillo metálico de la lámina original.

El espesor total de capa (entrelazante + polímero juntos) fue de 2,2  $\mu\text{m}$ .

El tiempo de estadía hasta la calificación 8 en una atmósfera de niebla de agua salada al 5% a 30°C fue de 19 h.

Ejemplo de comparación 4

*Capa de pasivado con entrelazante de Azirano [I]*

Inmersión por una vez durante 10 s en una solución etanólica al 5% en peso de propionato de trimetilolpropanotris-(beta-aziridino). El espesor de capa fue de 1,0  $\mu\text{m}$ .

El tiempo de estadía hasta la calificación 8 en una atmósfera de niebla de agua salada al 5% a 30°C fue <2 h.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 342 940 T3

TABLA 1

*Resultados de la prueba y prueba de comparación*

Nr.	Polímero	Entrelazante	Observaciones	Espesor de la capa [μm]	Tiempo estadia en prueba agua salada [h] hasta formación de deterioro 8	Tiempo unificado estadia (= tiempo estadia/espesor de capa) [h/μm]
Ejemplo 1	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	Entrelazante de azirano	Primer tratamiento con entrelazante, después polímero	1,8	50	28
Ejemplo 2	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	Entrelazante de azirano	Primer tratamiento con entrelazante, después polímero	1,65	50	30
Ejemplo 3	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	Entrelazante de oxirano	Polímero y entrelazante simultáneamente	1,4	29	21
Ejemplo de comparación 1	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico		Ningún entrelazante	1,1	21	19
Ejemplo de comparación 2			Sólo con HNO <sub>3</sub> al 0,1 %		< 2	0
Ejemplo de comparación 3	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	Bisfenol A	Manchado, oscuro	2,2	19	8
Ejemplo de comparación 4		Entrelazante de azirano	Sólo entrelazante	1,0	< 2	2

Los presentes ejemplos muestran que mediante el empleo de entrelazantes mejora de manera extrema la estabilidad a la corrosión de las superficies de zinc, en lo que la capa pasivante de poliacrilato es estabilizada químicamente mediante el entrelazante reactivo. Para ello son adecuados entrelazantes polifuncionales de azirano o de oxirano. Los entrelazantes de azirano se usan debido a su reactividad ya a temperatura ambiente y son en su efecto más fuertes que los entrelazantes de oxirano.

El solo entrelazante no genera ningún efecto y el solo polímero muestra un efecto claramente más malo comparado con la combinación de entrelazante y polímero.

Con entrelazantes de oxirano no solubles en agua del tipo bisfenol A se obtiene sólo una capa no homogénea. A pesar de un espesor de capa claramente mayor, ellos exhiben concretamente un empeoramiento en comparación con una prueba sin el empleo de entrelazante.

## REIVINDICACIONES

1. Método esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, mediante tratamiento de la superficie con una preparación acuosa ácida de un polímero el cual incluye grupos -COOH y/o sus sales, **caracterizado** porque la preparación (Z) empleada para el tratamiento abarca por lo menos

(a) por lo menos un polímero o copolímero (A) soluble en agua esencialmente no entrelazado el cual incluye por lo menos 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico, así como

(b) agua o una mezcla acuosa de solventes (B) que contiene por lo menos 50% en peso de agua,

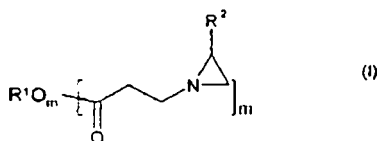
y se trata la superficie además con por lo menos un entrelazante soluble en agua, donde el entrelazante incluye por lo menos 2 grupos entrelazantes elegidos de entre los grupos azirano, oxirano o tiirano, los cuales están unidos mutuamente por medio de un grupo de unión (X) que incluye por lo menos 2 átomos de carbono, el promedio numérico de peso molecular  $M_n$  del entrelazante es de 112 a 5000 g/mol, la solubilidad del entrelazante en agua es de por lo menos 10 g/l, y el tratamiento con el entrelazante se hace antes, después o simultáneamente con el tratamiento con la preparación (Z).

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hace simultáneamente el tratamiento con el entrelazante y la preparación (Z) y el entrelazante está presente en la preparación (Z).

3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque (Z) aún adicionalmente incluye un ácido inorgánico u orgánico.

4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el ácido es  $H_3PO_4$  y/o  $HNO_3$ .

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el entrelazante es un entrelazante que exhibe por lo menos dos grupos azirano de la fórmula general (I)



donde m es un número natural  $\geq 2$ ,  $R'O_m$ - es un radical alcoxi alifático con valor m, y  $R^2$  es H o metilo.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el entrelazante es un entrelazante que exhibe por lo menos dos grupos oxirano de la fórmula general (II)



y donde m es un número natural  $\geq 2$  y  $R'O_m$ - es un radical alifático alcoxi de valor m.

7. Método según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado** porque m es un número natural de 2 a 6.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polímero (P) soluble en agua es ácido (met)acrílico.

9. Método según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polímero (P) soluble en agua es un copolímero que además de unidades de ácido (met)acrílico aún incluye por lo menos un comonómero que incluye grupos ácidos y es diferente de ácido (met)acrílico.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la relación en peso del polímero a entrelazante es de 0,5 : 1 a 50 : 1.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el solvente es agua.

12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque a continuación del tratamiento se calienta la superficie metálica.

13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el tratamiento ocurre por medio de métodos de enrollado, atomización o inmersión.

14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la superficie metálica es una superficie de una cinta metálica.

15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la cinta metálica es acero galvanizado electrolíticamente o galvanizado al calor.

16. Método según las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado** porque se hace el tratamiento por medio del método continuo.

17. Método según una de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado** porque la preparación es puesta en contacto con la superficie por un período de 1 a 60 s.

18. Capa de pasivado sobre una superficie metálica de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, obtenible mediante un método acorde con una de las reivindicaciones 1 a 17.

19. Capa de pasivado según la reivindicación 18, **caracterizada** porque su espesor es de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ .

20. Superficie metálica que incluye una capa de pasivado según una de las reivindicaciones 18 o 19.

21. Superficie metálica según la reivindicación 20, **caracterizada** porque sobre la capa de pasivado aún se encuentran aplicadas una sobre otra una o varias capas de laca.

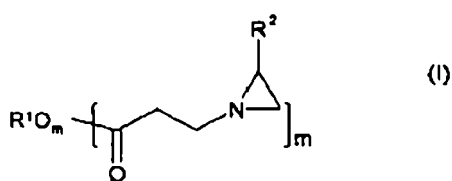
22. Cinta metálica de acero que incluye un revestimiento de Zn o una aleación de Zn, la cual exhibe una superficie según las reivindicaciones 20 o 21.

23. Preparación ácida, esencialmente libre de cromo para el pasivado de superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, que abarca por lo menos

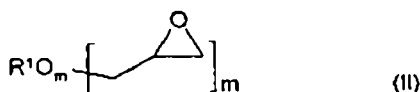
(a) Por lo menos un polímero o copolímero (A) soluble en agua esencialmente no entrelazado, el cual incluye por lo menos 50% en peso de unidades de ácido (met)acrílico,

(b) agua o una mezcla de solventes acuosos (B) que contienen por lo menos 50% en peso de agua, así como

(c) por lo menos un entrelazante soluble en agua de la fórmula general



o



donde m es un número natural de 2 a 6 y  $\text{R}'\text{O}_m$ - es radical alcoxi de valor m, y  $\text{R}^2$  es H o metilo y el promedio numérico de peso molecular  $\text{M}_n$  del entrelazante es de 112 a 5000 g/mol, y la solubilidad del entrelazante en agua es por lo menos de 10 g/l.

24. Preparación según la reivindicación 23, **caracterizada** porque la preparación incluye adicionalmente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y/o  $\text{HNO}_3$ .