



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 303 311**

51 Int. Cl.:
C08L 33/14 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C23C 22/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06113446 .6**
86 Fecha de presentación : **19.02.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1715001**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Polímeros que contienen grupos de ácido fosfórico y/o ácido fosfónico para el tratamiento de superficies metálicas.**

30 Prioridad: **24.02.2003 DE 103 07 973**
18.11.2003 DE 103 53 845

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

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

72 Inventor/es: **Dietsche, Frank;**
Witteler, Helmut;
Klüglein, Matthias y
Klippel, Frank

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 303 311 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

Polímeros que contienen grupos de ácido fosfórico y/o ácido fosfónico para el tratamiento de superficies metálicas.

5 La presente invención se refiere a una mezcla para el tratamiento de superficies que contiene un polímero a base de carboxilato, una capa de pasivación sobre una superficie metálica que contiene un polímero a base de carboxilato, un método para la formación de esta capa de pasivación así como la aplicación de la mezcla según la invención para la pasivación de una superficie metálica, una estructura de laca sobre una superficie metálica, que incluye la llamada capa de pasivación y un lacado, así como un método para la construcción de esta estructura de laca.

10 Los materiales metálicos, en particular hierro y acero, son zincados comúnmente, para protegerlos de la influencia corrosiva del medio ambiente. La protección del zinc contra la corrosión se basa en que es aún menos noble que el material metálico, y por ello el ataque corrosivo se extiende en primer lugar exclusivamente sobre él, es decir, actúa como capa de sacrificio. La superficie metálica se mantiene intacta en tanto ella esté cubierta de modo continuo con zinc, y se mantiene la funcionalidad mecánica por períodos de tiempo más largos, comparado con las partes no zincadas. Por su parte, mediante la aplicación de una capa de pasivación puede retardarse el ataque corrosivo sobre tal capa de zinc. Esto ocurre en particular en las partes con cubrimiento galvánico y concretamente con partes que a continuación son lacadas, así como en las que se usan sin lacado. También, frecuentemente las superficies de aluminio son provistas con una capa de pasivación, en particular cuando ellas deben ser lacadas a continuación. La capa de pasivación retrasa el ataque corrosivo sobre la superficie metálica y suministra simultáneamente una mejora en la adhesión de capas de lacado, que eventualmente sean aplicadas. En lugar del concepto de pasivación, se emplea frecuentemente el concepto sinónimo de capa de conversión.

25 Hasta ahora, se habían obtenido capas de pasivación sobre superficies de aluminio o de zinc mediante la inmersión de las piezas de trabajo a ser protegidas, en soluciones acuosas ácidas de CrO_3 . Después de la inmersión y el secado, la pieza metálica está protegida contra la corrosión. Durante la inmersión se pierde una parte del metal protegido y construye simultáneamente de nuevo una película de óxido sobre la superficie metálica. Esta película se parece también a la película de óxido presente de todos modos sobre muchos metales, pero es más gruesa y esta mejor adherida que aquellas. Desde el punto de vista de la pasivación, este tratamiento con Cr (VI) es óptimo. Mediante el tratamiento con Cr (VI) se prolonga de menos de una hora a más de 100 horas, el tiempo hasta que se forma un óxido blanco sobre una lámina recubierta no lacada.

35 Para evitar la aplicación del mencionado Cr (VI), venenoso y cancerígeno, en EP-A 0 907 762 se presenta una pasivación con ayuda de solución acuosa y ácida de sales de Cr (III). Mediante su aplicación como la denominada "capa gruesa" con un espesor de 300 a 400 μm , esta capa de pasivación ofrece una extraordinaria protección contra la corrosión.

40 Para evitar el empleo de metales pesados como Cr (VI) e igualmente Cr (III), adquiere significado el uso de polímeros.

45 En DE-A 195 16 765 se refiere a un método para la generación de capas de conversión sobre superficies de zinc o aluminio mediante el tratamiento con una solución ácida, la cual contiene un formador orgánico de película, iones aluminio en forma de un complejo soluble en agua con ácidos carboxílicos formadores de quelatos y ácido fosfórico. Como formadores orgánicos de película están los polímeros que contienen grupos carboxílicos, en particular los mencionados homo y copolimerizados de ácidos acrílico y metacrílico. Sin embargo, DE-A 195 16 765 no contiene ninguna información acerca de cuál copolimerizado puede usarse. El ejemplo se refiere solamente al empleo de homopolimerizados. Por el contrario, para esto son obtenibles los copolímeros descritos con propiedades mejoradas contra la corrosión, mediante la implantación de un grupo funcional carboxilato por cada unidad de monómero, en particular mediante el empleo de copolímeros de ácido maleico-ácido acrílico. La combinación con monómeros adicionales es adecuada para el control de las propiedades mecánicas y de adhesión del polímero.

55 En DE-A 197 54 108 se refiere a una mezcla acuosa para la protección contra la corrosión para el tratamiento de superficies de aluminio o de acero zincadas o recubiertas de aleación. La mezcla protectora contra la corrosión contiene hexafluoroaniones de titanio (IV) y/o zirconio (IV), iones vanadio, iones cobalto, ácido fosfórico así como preferiblemente y en forma adicional un formador orgánico de película, en particular a base de poliacrilato. En DE-A 197 54 108 no se mencionan mezclas exactas de copolímeros a base de ácido acrílico o ácido metacrílico con monómero, los cuales no son a base de ácido metacrílico.

60 Müller *et al.*, Corrosion Science 42, 577 a 584 (2000) se refiere a copolímeros amfifílicos como inhibidores contra la corrosión para pigmentos de zinc. Como polímeros se usaron copolímeros de estireno-ácido maléico-acriléster. No se manifestaron capas de pasivación sobre las superficies metálicas ni su producción.

65 En US 4.536.225 se refiere a un método para la inhibición de la corrosión de superficies metálicas mediante el tratamiento de éstas con una mezcla que contiene un monoéster de fosfato de un hidroxialquilacrilato ó un hidroxialquilalquilacrilato disueltos en un solvente orgánico. Adicionalmente, la mezcla puede contener un diéster de fosfato de un hidroxialquilacrilato ó un hidroxialquilalquilacrilato. Además, aparte del diéster de fosfato la mezcla puede contener un hidroxialquilacrilato ó un hidroxialquilalquilacrilato ó el solvente orgánico puede ser un hidroxialquilacrilato ó un hidroxialquilalquilacrilato.

ES 2 303 311 T3

En WO 2004/074372 A1, la inscripción central de la presente inscripción parcial, se manifiesta una mezcla para el tratamiento de superficies metálicas que contiene:

- 5 a-) Por lo menos un copolímero como componente A, compuesto de:
- aa-) 50 a 99, 9% en peso de ácido metacrílico o una de sus sales, como componente Aa
- ab1-) 0,1 a 50% en peso de un monómero que contiene carboxilato como componente Ab1 y/o
- 10 ab2-) 0,1 a 50% en peso de monómeros que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico y/o ácido fosfónico o sus sales como componente Ab2, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-) así como con el componente Ab1.
- 15 ac-) 0 a 30% en peso de otros comonómeros los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ab-), como componente Ac.
- b-) Agua u otro solvente, el cual es adecuado para disolver, dispensar o emulsificar el polímero (componente A), como componente B.
- 20 c-) En dado caso otro aditivo con actividad superficial, medio de dispersión, medio de suspensión, y o medio emulsificante, como componente C.

Es un objetivo de la presente intención el suministro de mezclas para el tratamiento de superficies metálicas, las cuales son adecuadas para la construcción de una capa de pasivación sobre la superficie metálica. La capa de pasivación obtenida debe ser adecuada tanto para la pieza de trabajo, la cual será lacada a continuación, como también para la que va a usarse sin lacado. Por eso, durante el subsiguiente lacado de la pieza de trabajo provista de la capa de pasivación, debe prestarse atención para garantizar una suficiente adherencia a la siguiente capa de lacado.

El objetivo es logrado mediante el suministro de una mezcla para el tratamiento de superficies metálicas, libre de Cr (VI), con un valor de pH entre 1 y 6, que contiene:

- a-) Por lo menos un copolímero como componente A, compuesto de:
- 35 aa-) 50 a 99, 9% en peso de ácido metacrílico o una de sus sales, como componente Aa, y
- ab-) 0,1 a 50% en peso de monómeros que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico y/o ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-), como componente Ab;
- 40 ac-) 0 a 30% en peso de otros comonómeros, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ab-), como componente Ac;
- b-) Agua ó una mezcla con agua y uno ó varios solventes solubles en agua, donde la fracción acuosa es por lo menos 75% en peso, y es adecuada para disolver, dispersar, suspender ó emulsificar el polímero (componente A), como componente B;
- 45 c-) por lo menos un ácido ó por lo menos una sal de metal alcalino ó de metal alcalino térreo, que corresponden al ácido elegido de entre el grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico como componente F.

50 Para los copolímeros usados en la mezcla según la invención se trata de copolímeros completamente hidrofílicos. Las capas de pasivación que contienen los copolímeros hidrofílicos empleados según la invención, exhiben una notable protección contra la corrosión y son muy adecuadas para tratamientos sucesivos, como por ejemplo un lacado.

55 Como superficie metálica en general se puede emplear cualquier superficie metálica. Preferiblemente se trata de superficies metálicas de aluminio ó aleaciones de aluminio ó bien de zinc ó aleaciones de zinc, donde en general se obtiene una superficie de zinc ó de aleación de zinc mediante un procedimiento de galvanización de un material metálico como hierro ó acero.

60 Las reivindicaciones definen la presente invención.

Componente A

En el componente A se trata de un copolímero compuesto por

- 65 aa-) 50 a 99, 9% en peso, preferiblemente de 50 a 90% en peso, particularmente preferido de 50 a 75% en peso de ácido metacrílico o una de sus sales, como componente Aa, y

ES 2 303 311 T3

ab1-) 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso, particularmente preferido de 2 a 10% en peso de un monómero que exhibe grupos que contienen ácido fosfórico ó ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-), como componente Ab.

ac-) 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 20% en peso, particularmente preferido de 0 a 10% en peso de otros comonómeros los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ab-), como componente Ac.

Componente Aa

En el componente Aa se trata de ácido metacrílico ó una sal del ácido metacrílico. También es posible emplear mezclas los mencionados componentes como componente Aa.

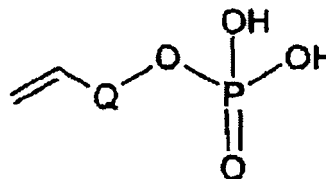
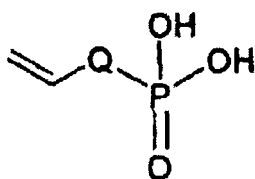
En particular, son sales adecuadas del ácido metacrílico las sales alcalinas o bien alcalinotérreas, preferiblemente sales de litio, sodio o potasio.

Como componente Aa se emplea preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico.

Componente Ab2

El copolímero (componente A) está formado por monómeros que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico y/o ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-).

Son monómeros adecuados preferiblemente los monómeros de la fórmula general



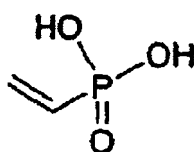
donde Q puede exhibir el siguiente significado

Un enlace sencillo

Un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de carbono en una cadena, donde uno o varios, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono del grupo alquileo pueden estar sustituidos con grupos alquilo, preferiblemente metilo, grupos que contienen O, preferiblemente -OH, grupos de ácido fosfórico y/o =O y/o uno o varios, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono no adyacentes sustituidos por -O.

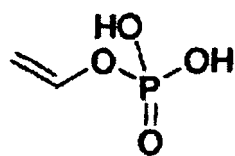
Son particularmente preferidos los monómeros adecuados que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico o ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-), elegido de entre el grupo compuesto por:

Ácido vinilfosfónico



Monoviniléster del ácido fosfórico

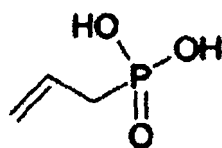
5



10

Acido alilfosfónico

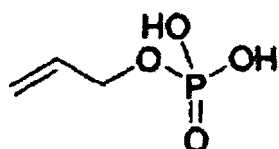
15



20

Monoaliléster del ácido fosfórico

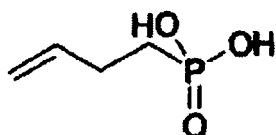
25



30

Acido 3-butenilfosfónico

35

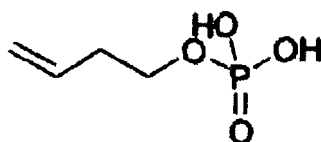


40

45

(Mono 3-butenil) éster del ácido fosfórico

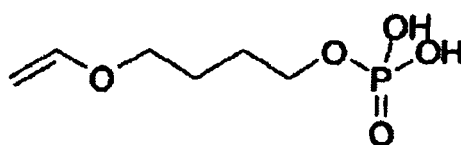
50



55

Mono (4-viniloxibutiléster) del ácido fosfórico

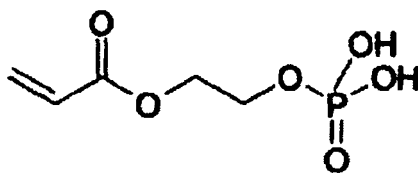
60



65

Fosfonoxietiléster del ácido acrílico

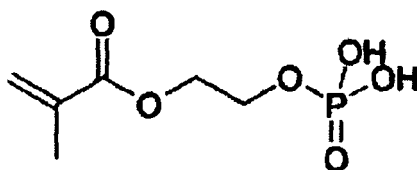
5



10

Fosfonoxietiléster del ácido metacrílico

15

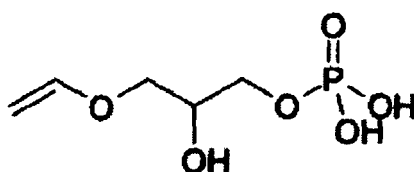


20

25

Mono-(2 hidroxí-3-viniloxipropil)éster del ácido fosfórico

30

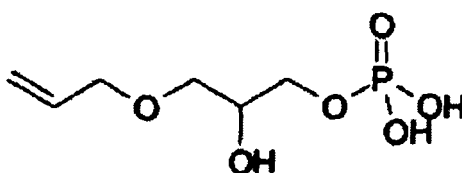


35

40

Mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxi-etil) éster del ácido fosfórico

45

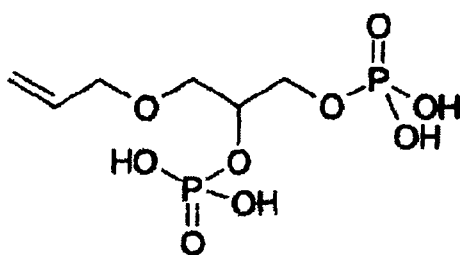


50

55

Mono-(3 aliloxi-2-hidroxipropil) éster del ácido fosfórico

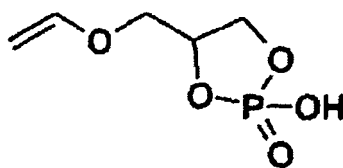
60



65

2-hidroxi-4-viniloximetil-1-3-2 dioxafosfol

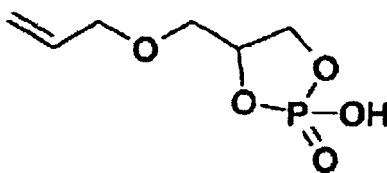
5



10

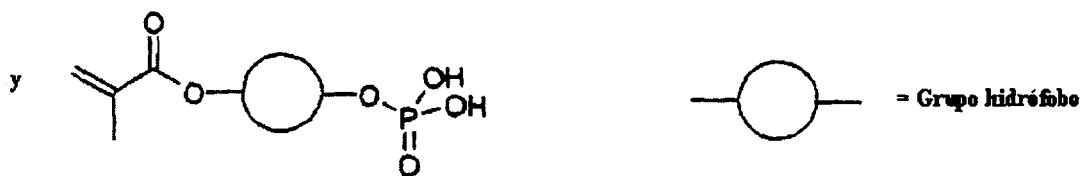
2-hidroxi-4-4aliloximetil-1-3-2 dioxafosfol

15



20

25



30

Además, pueden emplearse las sales de los monómeros antes mencionados. En particular, son sales adecuadas las sales alcalinas o bien alcalinotérreas, preferiblemente sales de litio, sodio y potasio.

35

Son particularmente preferidos los fosfonoxietilésteres del ácido vinilfosfónico y del ácido metacrílico.

Por un grupo hidrofóbico se entiende cualquier grupo hidrofóbico conocido por los expertos. Se prefiere el grupo hidrofóbico que es un grupo alquileo $-(CR^aR^b)_n-$, donde $n = 1$ a 10 y R^a y R^b independientemente uno de otro significan hidrógeno, alquilo C_1- a C_6- ó arilo, el cual dado el caso puede estar sustituido, por ejemplo fenilo. En una forma adicional preferida de operar, el grupo hidrofóbico es conformado de unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, particularmente preferido unidades de óxido de etileno u óxido de propileno. Se prefiere el grupo hidrofóbico conformado por 3 a 10 de las unidades de óxido de alquileo previamente mencionadas. Además el grupo hidrofóbico puede tratarse de un grupo politetrahidrofurano. Igualmente es posible, que en el grupo hidrofóbico esté constituido por varias diferentes de los grupos anteriormente mencionados, también de unidades de grupos alquileo y/o óxido de alquileo y/o grupos de politetrahidrofurano. Es muy particularmente preferido el grupo hidrofóbico conformado de una unidad de alquileo de la fórmula $-(CH_2)_n-$, con $n = 1-10$, 2 a 10 unidades de óxido de etileno ó 2-10 unidades de óxido de propileno.

50

Por lo tanto, los copolímeros (componente A) son conformados, aparte de monómeros del componente Aa, con monómeros del componente Ab.

En dado caso, los copolímeros (componente A) pueden estar conformados adicionalmente por comonómeros del componente Ac.

55

Componente Ac

Como componente Ac son adecuados todos los comonómeros, que son polimerizables con los monómeros mencionados en aa) y ab). Preferiblemente, tales monómeros son monómeros insaturados etilénicos.

60

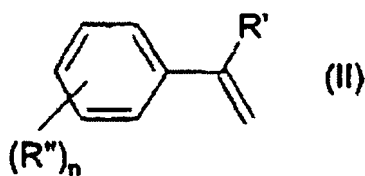
Como monómeros que tienen por lo menos uno grupo insaturado etilénico entran en consideración por ejemplo: Olefinas como etileno o propileno, monómeros vinilaromáticos como estireno, divinilbenceno, 2-vinilnaftaleno y 9-vinilantraceno, monómeros vinilaromáticos sustituidos como p-metilestireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-vinilbifenil y viniltolueno, ester de vinilalcohol y ácidos mono carboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de carbono como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, anhídridos ó ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados α,β -monoetilénicos que tienen 3

65

ES 2 303 311 T3

a 6 átomos de carbono (con la excepción de los compuestos denominados como componente Ab), como en particular ácido acrílico y ácido metacrílico con en general 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, particularmente preferido 1 a 8 y muy particularmente preferido alcanoles que tienen 1 a 4 átomos de carbono, en particular ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, metil-, etil-, -n-butil-, iso-butil-, tert.-butil- y -2-etilhexilester, dimetilester de ácido maleico ó n-butilester de ácido maleico, o los ésteres de los mencionados ácidos carboxílicos con compuestos alcoxi, por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno, como acrilato de óxido de etileno o metacrilato, los nitrilos de los ácidos carboxílicos insaturados α,β -monoetilénicos previamente mencionados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo así como dienos conjugados C_{4-8} como 1,3-butadieno e isopreno y compuestos de N-vinilo, como por ejemplo N-vinilpirrolidona y N-vinilformamida; viniléter, $H_2C=CH-OR^5$, donde R^5 es un radical alquilo $C_1 - a C_{18}$, el cual puede ser ramificado o no ramificado, así como monómeros adecuados que contienen grupos sulfon- ó sulfato.

Como compuestos de estireno entran en consideración los de la fórmula general II



En los que R' y R'' independientemente uno de otro son H ó alquilo C_1 a C_8 y n es 0, 1, 2 ó 3.

En el método según la invención se prefiere particularmente emplear los monómeros estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, viniltolueno, N-vinilpirrolidona y N-vinilformamida, alquil-acrilatos C_1- a C_{20} y alquil-metacrilatos C_1- a C_{20} , en particular acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo ó metilmetacrilato y butadieno, además acrilonitrilo, glicidester y (poli)alcoxilatos del ácido acrílico y ácido metacrílico, así como mezclas de monómeros, las cuales están compuestas por lo menos del 85% en peso de los monómeros mencionados o mezclas de los monómeros mencionados.

Los polímeros usados como componente A pueden ser producidos en los métodos conocidos por los expertos en el tema. Se prefieren los copolímeros producidos mediante polimerización por radicales libres de los componentes mencionados Aa y Ab, y en algunos casos Ac. Previamente se mencionaron las proporciones de cantidades de los componentes usados. La polimerización por radicales libres puede ocurrir por ejemplo en solución, emulsión, dispersión, suspensión o en ausencia de solvente.

En DE-A 196 06 394 se detallan por ejemplo métodos adecuados de polimerización para la producción de los polímeros usados como componente A.

Son particularmente preferidos los copolímeros (A) producidos en solución mediante copolimerización por radicales libres. Se prefiere particularmente el solvente elegido de entre el grupo conformado por agua, alcoholes, éteres y cetonas, preferiblemente agua.

Si se obtienen copolímeros de anhídrido, preferiblemente éstos son hidrolizados mediante la adición cantidades adecuadas de agua desmineralizada y por lo menos una base que contiene nitrógeno. Como bases que contienen nitrógeno se prefiere el uso de aminas alcalinas terciarias, particularmente preferida hidroxilaminas como mono, di, trietanolamina, 3-dimetilaminopropilamina e imidazol.

Las condiciones de polimerización son conocidas por los expertos.

Los copolímeros que contienen carboxilato (componente A) pueden ser obtenidos en otra forma de operar mediante reacción análoga de polímero. Las reacciones análogas de polímero adecuadas son conocidas por los expertos. Por ejemplo es posible la producción del copolímeros que contienen carboxilato mediante la funcionalización correspondiente de los copolímeros producidos mediante copolimerización, a través de la transformación de alcoholes polivalentes con ácidos carboxílicos de valencia más alta y/o compuestos que contienen grupos fosfóricos.

En general se entienden por copolímeros los compuestos tales que exhiben por lo menos tres unidades de repetición, preferiblemente más de 10 unidades de repetición. El promedio ponderado del peso molecular (P_m) del copolímero usado según la invención asciende en general a 500 a 5.000.000 g/mol, preferiblemente 1000 a 1,5 millones g/mol. El polímero puede ser también ligeramente entrelazado de modo que no se permita indicar ningún peso molecular, aunque el polímero puede ser dispersado, emulsificado, o suspendido en un solvente técnico convencional. El peso molecular fue determinado mediante cromatografía de permeación en gel con estándar de poliestireno.

Por los copolímeros usados según la invención como componente A, se trata de copolímeros hidrofílicos. Las capas de pasivación que contienen estos copolímeros hidrofílicos son notablemente adecuadas para un subsiguiente lacado.

ES 2 303 311 T3

Componente B

El componente B es agua o una mezcla de agua y un solvente adicional miscible en agua, donde la proporción de agua asciende a por lo menos el 75% y es adecuado para disolver, dispersar, suspender o emulsificar el copolímero (componente A). En el marco del presente texto, se entiende por solvente una matriz líquida en la cual los diferentes componentes de la mezcla según la invención, de ser posible estén finamente distribuidos. La distribución fina tal puede por ejemplo, en el sentido de una distribución dispersa molecular, ser una solución verdadera de los componentes en el disolvente. Sin embargo, el concepto “disolvente” abarca también matrices líquidas, en las cuales pueden estar distribuidos los componentes en el sentido de una emulsión o de una dispersión, es decir que no forma una solución dispersa molecular.

Por ejemplo, son solventes adecuados miscibles en agua, mono o polialcoholes primarios o secundarios con 1 a 6 átomos de carbono como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol o glicerina. Igualmente como solventes miscibles en agua son adecuadas cetonas de bajo peso molecular como acetona o metil-etil-cetona ó éteralcoholes como dietilenglicol ó trietilglicol.

Son combinaciones adecuadas de agua con solventes miscibles en agua por ejemplo agua/metanol, agua/etanol, agua/propanol o agua/isopropanol. En el marco de la presente invención se prefiere una mezcla de agua y etanol donde la proporción de agua es preferiblemente mayor de 75% en peso, por ejemplo mayor al 80 u 85% peso.

En particular se prefiere añadir exclusivamente agua.

La mezcla usada según la invención como solución acuosa, exhibe un valor de pH de 1 a 6, donde según el sustrato, la técnica de aplicación y la duración de la influencia puede elegirse rangos estrechos de pH de la mezcla según la invención empleada sobre la superficie del metal base. Por ejemplo, se ajusta el valor de pH para el tratamiento de superficies metálicas brillantes preferiblemente en el rango de 2 a 6, para el tratamiento de superficies de aluminio en el rango de 2 a 4 y para el tratamiento de acero, zinc o acero recubierto de zinc preferiblemente en el rango de 3 a 5. Superficies ya pretratadas de un metal base, las cuales llevan por ejemplo una capa de fosfato, son aplicadas en contacto preferiblemente con una capa según la invención empleada en un valor de pH de 3,5 a 5.

La cantidad de agua o de otro solvente depende de si la mezcla según la invención es una mezcla lista para el uso o es una concentrada, así como de sus correspondientes propósitos de uso. Fundamentalmente, la cantidad indicada resulta de las concentraciones dadas de los componentes individuales para la mezcla lista el uso.

Componente C

En dicho caso, la mezcla según la invención puede contener adicionalmente compuestos superficialmente activos, medios emulsificantes y/o medios dispersantes. Son compuestos superficialmente activos los tensioactivos, los cuales pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos ó zwitteriónicos. Por ejemplo, son tensioactivos adecuados alquily alquencilcoxilatos del tipo R-EO_n/PO_m donde R en general son radicales alquilo lineales o ramificadas C₆-C₃₀, preferiblemente radicales alquilo C₈-C₂₀ y EO es una óxido de etileno y PO es uno de óxido de propileno, donde EO y PO puede estar organizados en cualquier orden y n y m independientemente uno de otro son > 1 y < 100, preferiblemente >3 y <50, por ejemplo Emulan[®], Lutensol[®] und Plurafac[®] (de BASF), alquifenoletoxilatos, copolímeros de bloque EO/PO (Pluronic[®], de BASF), sulfato de alquiléter y sales de alquiamonio, denominados quats.

La cantidad de estos componentes en la mezcla según la invención asciende en general a 0,01-100 g/l, preferiblemente 0,1 a 20 g/l.

Adicionalmente a los componentes A, B y F y dado el caso C, la mezcla según la invención contiene preferiblemente

d) por lo menos una base que contienen nitrógeno, como componente D.

Como bases que contienen nitrógeno se emplean preferiblemente aminas alcalinas terciarias, preferidas particularmente las hidroxilaminas como mono, di, trietanolamina, 3-dimetilaminopropilamina e imidazol.

La base puede usarse para la hidrólisis copolímero (componente A), en particular del copolímero a base de ácido metacrílico y anhídrido maléico y dado el caso ácido vinilfosfónico o el caso, fosfonoxietiléster del ácido metacrílico. Sin embargo, la hidrólisis del copolímero ocurre preferiblemente mediante la adición de agua.

Igualmente, es posible llevar a cabo una hidrólisis de los copolímeros con cantidades adecuadas de agua y una base que contiene nitrógeno (componente D) directamente a continuación de la producción del copolímero. En tal caso ya no es necesaria una adición suplementaria de una base que contienen nitrógeno a la mezcla según la invención que contienen los componentes A, B, F y en algunos casos C.

ES 2 303 311 T3

En una forma preferida de operar, se emplea la mezcla según la invención para el tratamiento de superficies y, adicionalmente a los componentes A, B, F, contiene en algunos casos componente C y en algunos casos componente D.

- 5 e-) por lo menos un nasal, un ácido con una base basados en cationes de metales de transición, oxoaniones de metales de transición, fluorometalatos ó lantanoides como componente E y/o
- g-) por lo menos otro inhibidor de corrosión y/o
- 10 h-) compuestos de Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr y/o Bi, como componente H y/o
- i-) otros materiales de ayuda y sustancias accesorias como componente I, y/o
- j-) por lo menos un agente complejante como componente J y/o
- 15 k-) otros aditivos como componente K.

Estas mezclas son extraordinarias para pasivar, en particular adecuadas para la pasivación de las superficies metálicas mencionadas en la presente notificación.

Componente E

25 Como componente E son adecuados las bases, sales y ácidos en cationes de metales de transición, oxoaniones de metales de transición, fluorometalatos ó lantanoides. En particular, son cationes de metales de transición adecuados los fluorometalatos de Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) y/o de Si(IV), lantanoides adecuados, en particular Ce. Además, son adecuados wolframato y molibdato.

30 En particular, son adecuadas mezclas según la presente notificación que contienen el componente E, para depositar una capa protectora contra la corrosión sobre una superficie metálica o para fortalecer el efecto protector contra la corrosión de una capa de corrosión ya depositada sobre la superficie metálica. Los polímeros (componente A) según la invención usados en las mezclas según la invención exhiben un notable efecto protector contra la corrosión. Sin embargo, no es necesario un suplemento componente E, para lograr un sobresaliente efecto protector contra la corrosión de las mezclas según la invención. Por ello en una forma de operar, las mezclas según la invención son libres de compuestos según el componente E.

35 La cantidad de componente E asciende-en el caso de que componente E este presente y en las mezclas según la invención- preferiblemente a 0,02 a 20 g/l.

Componente F

45 Las mezclas según la invención contienen por lo menos un ácido o por lo menos un álcali- o sales de metales alcalinotérreos de los correspondientes ácidos elegidos de entre el grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido m-nitrobenzolsulfónico, ácido naftalinosulfónico y derivados de ellos, ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico. Por ello, la clase de ácido usado depende del tipo de tratamiento de la superficie metálica. Así en general se usa ácido fosfórico en baños de fosfatizado para el fosfatizado de superficies de acero. En este caso, la mezcla según la invención es una solución de fosfatizado. Por ello se establece diferencia entre las denominadas soluciones de fosfatizado “que no forman capas”, las cuales son soluciones que no tienen metales bivalentes. Por ejemplo, tales soluciones de fosfatizado “que no forman capas” están presentes en la forma de una solución de fosfato de hierro. Si las soluciones de fosfatizado contienen iones metálicos bivalentes, como por ejemplo zinc y/o manganeso, las soluciones de fosfatizado están presentes como las denominadas soluciones de fosfatizado “que forman capas”. Las mezclas según la presente declaración que contienen ácido clorhídrico son particularmente adecuadas para el tratamiento superficial de zinc y sus aleaciones, mientras que las mezclas que contienen ácido fluorhídrico son particularmente adecuadas para el tratamiento superficial de aluminio y sus aleaciones.

55 La cantidad de un ácido usado puede variar dependiendo del campo de aplicación. En general se usa 0,2 a 700 g/l, preferiblemente 0,2 a 500 g/l, en particular preferiblemente 2 a 200 g/l, en particular muy preferiblemente 5 a 150 g/l del componente F.

Componente G

65 Aparte de, ó en lugar del componente E, las mezclas según la invención pueden contener por lo menos otro inhibidor de la corrosión.

ES 2 303 311 T3

Inhibidores adecuados contra la corrosión son elegidos entre el grupo compuesto por butindiol, benzotriazol, aldehídos, aminocarboxilatos, amino- y nitrofenoles, aminoalcoholes, aminobencimidazol, aminoimidazolinas, aminotriazol, bencimidazolaminas, benzotiazoles, derivados del benzotriazol, ésteres del ácido bórico con diferentes alcanolaminas como por ejemplo dietanolaminéster del ácido bórico, ácidos carboxílicos y sus ésteres, derivados de quinolina, dibencilsulfóxido, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, ácido diisobutenilsuccínico, ácido ditiofosfónico, aminas grasas y amidas grasas, derivados de guanidina, urea y sus derivados, cloruro de laurilpiridinio, malonamidas, mercaptobencimidazol, ácido N-2-etilhexil-3-aminosulfopropiónico, sales de fosfonio, ftalamidas, ésteres fosfóricos de alquilalcoholes neutralizados con amino y sodio así como sus ésteres fosfóricos mismos, ésteres fosfóricos de polialcoxilatos y aquí en particular de polietilenglicol, polieteraminas, sales de sulfonio, ácido sulfónico como por ejemplo ácido metanosulfónico, tioéteres, tioureas, sulfuros de tiouramida, ácido cinámico y sus derivados, fosfatos y silicatos de zinc, fosfatos y silicatos de zirconio y alquindiolalcoxilatos, en particular butindioletoxilato, butindiolpropoxilato, propargilalcoholetoxilato y propargilalcoholpropoxilato.

Como otros inhibidores preferidos contra la corrosión se usan butindiol y benzotriazol y alquindiolalcoxilatos como butindioletoxilato, butindiolpropoxilato, propargilalcoholetoxilato y propargilalcoholpropoxilato.

Los inhibidores de corrosión son usados-en caso de que ellos sean en suma usados en las mezclas- en general en una cantidad entre 0,01 y 50 g/l, preferiblemente 0,1 y 20 g/l, particularmente preferido entre 1 y 10 g/l.

20 Componente H

Aparte de, o dado el caso en lugar de, los mencionados componentes pueden usarse otros compuestos de Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr y/o Bi. En general el empleo según la invención del componente A en las mezclas conduce a unas propiedades de protección contra la corrosión tan buenas, que no es necesario el empleo de los mencionados compuestos, es decir en una forma de operar la invención, las mezclas están libres de los compuestos acordes con el componente H.

Las mezclas acordes con la invención son libres de Cr(VI). Sin embargo, en caso de que los mencionados compuestos (componente H) sean usados, se usan preferiblemente compuestos elegidos de entre Fe, Zn, Zr y Ca. La cantidad de estos compuestos en las mezclas según la invención es- en caso de que estos compuestos en general estén presentes- en general de 0,01 a 100 g/l, preferiblemente de 0,1 a 50 g/l, particularmente preferido de 1 a 20 g/l.

35 Componente I

Aparte de uno o más de los enumerados componentes E a H, las mezclas según la invención pueden contener aditivos y sustancias auxiliares. Son adecuados aditivos y sustancias auxiliares, entre otros, pigmentos conductores o sustancias de relleno conductoras como por ejemplo fosfuro de hierro, carburo de vanadio, nitruro de titanio, negro de humo, grafito, disulfuro de molibdeno o sulfato de bario dotado con estaño o antimonio, donde el fosfuro de hierro es preferido. Se añaden tales pigmentos conductores o sustancias de relleno conductoras según la invención para el mejoramiento de la soldabilidad de la superficie metálica a ser tratada o para el mejoramiento de un subsiguiente revestimiento con lacado por el electro inmersión. Además, pueden usarse suspensiones de ácido silícico, en particular para una aplicación de las mezclas para tratamiento de superficies que contienen aluminio. Estos aditivos o sustancias auxiliares en general están presentes en forma finamente distribuida, es decir su tamaño promedio de partícula en general es de 0,005 a 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 2,5 μm . La cantidad de aditivos y de sustancias auxiliares en general es de 0,1 a 50 preferiblemente 2 a 35% en peso, basado en la masa total de las mezclas según la invención.

50 Componente J

Dado el caso, las mezclas según la invención pueden contener adicionalmente un agente complejante. Son agentes complejantes adecuados por ejemplo el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etilendiamina, ácido cítrico o sales de los mencionados compuestos.

La cantidad de los compuestos usados como agentes complejantes depende de la carga de sales en las mezclas según la invención, y se determina sin problemas para el experto, por ejemplo mediante titulación.

60 Componente K

Aparte de los mencionados componentes, las mezclas según la invención pueden contener otros aditivos. Son aditivos adecuados 1-(2-vinilpiridinio)-2-etilsulfobetaína, 1,1-dimetil-2-propinil-1-amina, 1-piridinio-2-etilsulfobetaína, 1-piridinio-2-hidroxi-3-propilsulfobetaína, 1-piridinio-3-propilsulfobetaína, 2,2'-diclorodietiléter, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2-butin-1,4-diol, etoxilato de 2-butin-1,4-diol, propoxilato de 2-butin-1,4-diol, sal sódica del ácido 3-(2-benzotiazoliltio)-1-propanosulfónico, sal sódica del ácido 3,3'-ditio-bis-(1-propanosulfónico), ácido 3[(aminoinometil]-tio]-1-propanosulfónico, sal sódica del ácido 3-[(dimetilamino)-tioxometiltio]-1-propanosulfónico, sal potásica del ácido 3-[etoxi-tioxometiltio]-1-propanosulfónico, sal sódica del ácido 3-cloro-2-hidroxi-1-propanosulfónico,

ES 2 303 311 T3

sal sódica del ácido 3-hexin-2,5-diol, ácido 3-mercapto-1-propansulfónico, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4-metoxi-benzaldehído, aldehidos, sales potásicas de alquilfenilpolietileno-sulfopropiléter, sales potásicas de alquilpolietileno-sulfopropiléter como por ejemplo sal potásica de tridecil/pentadecilpolietileno-sulfopropiléter, sal sódica del ácido alilsulfónico, ácido amidosulfónico, ésteres fosfóricos de alquilalcoholes neutralizados con amina ó sodio, aminocarboxilatos, amino y nitrofenoles, aminoalcoholes, aminobencimidazol, aminoimidazolina, aminotriazol, metiléter del ácido bencilacético, bencilacetona, bencimidazolamina, benzotiazoles, benzotriazol y sus derivados, bencilpiridin-3-carboxilato, bisfenol A, éster de ácido bórico con diferentes alcanolaminas como por ejemplo éster del ácido bórico con dietanolamina, ácidos carboxílicos y sus ésteres, carboxietilisotiuronibetaína, derivados de quinolina, copolímeros de etileno y ácido acrílico, copolímeros de imidazol y epiclorohidrina, copolímeros de imidazol, morfolina y epiclorohidrina, copolímeros de N,N'-bis-[3-(dimetilamino)propil]-urea y 1,1'-oxibis-[2-cloroetano], copolímeros de acrilato de n-butilo, ácido acrílico y estireno, dibencilsulfóxido, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, ácido dietil-triaminopentaacético y sales derivadas de ellos, ácido diisobutenilcinámico, bisditiocarbamato de disodioetileno, ácido ditiofosfónico, ácido etilamidossulfónico, ácido etilendiaminotetraacético y sus sales derivadas, ácido etilglicindiacético y sus sales derivadas, etilhexanoletoxilato, aminas grasas y amidas grasas, formaldehído, glicerinetoxilato, derivados de guanidina, urea y sus derivados, ácido hidroxietiliminodiacético y sus sales derivadas, imidazol, ácido isopropilamidossulfónico, cloruro de isopropilamidossulfonilo, trimetilamonio-metosulfato de laurilo/miristilo, cloruro de laurilpiridinio, maleicamida, mercaptobencimidazol, ácido metilamidossulfónico, N,N,N',N'-tetraquis (2-hidroxilpropil)etilendiamina, N,N-dietil-2-propin-1-amina, N,N dietil-4-amino-2-butin-1-ol, N,N-dimetil-2-propin-1-amina, ácido N-2-etilhexil-3-aminosulfopropiónico, cloruro de N-alilpiridinio, sal sódica de alquilfenoletoxilatos sulfatados, 2-etilhexilsulfato de sodio, ácido nicotínico, ácido nitrilotriacético y sus sales derivadas, sal sódica de ácido nitrobenzolsulfónico, cloruro de N-metalilpiridinio, orto-clorobenzaldehído, sales de fosfonio, ftalamida, ácido picolínico, polieteramina, polietilenimina, polivinilimidazol, propargilalcohol, propargilalcoholetoxilato, propargilalcohol propoxilato, sal sódica del ácido propinsulfónico, ácido propiólico, ácido propilendiamintetraacético y sus sales derivadas, pirrol, polivinilimidazol cuaternizado, producto de reacción de 2-butin-1,4-diol y epiclorohidrina.

Las mezclas según la invención pueden además contener aditivos para mejorar el comportamiento de reacción, por ejemplo derivados a base de ceras naturales o sintéticas, por ejemplo ceras basadas en ácido acrílico, ceras de polietileno o de politetrafluoroetileno o derivados de cera o parafina y sus productos de oxidación.

Dependiendo del campo de aplicación las mezclas, según la presente invención, pueden contener dispersiones de polímeros basadas en estireno, 4-hidroxiestireno, butadieno, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, amidas de ácido acrílico, acrilatos, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico, amidas de ácido metacrílico, metacrilatos o derivados de acrilamida. Además, es posible que las mezclas según la invención contengan dispersiones de poliuretano y dispersiones de poliésteruretano o dispersiones de poliurea.

Otro grupo de compuestos que pueden estar presentes en las mezclas según la invención son polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolimerizados de óxido de etileno y óxido de propileno entre sí y con otros alcoxilatos, como óxido de buteno.

Las mezclas según la invención que contienen el componente A pueden ser empleadas en todas las aplicaciones para la pasivación de superficies metálicas. Tales aplicaciones son la formación de una capa de pasivación (formación de una capa de conversión), en particular formación de una capa de conversión-no enjuague; son por consiguiente métodos con un número reducido de operaciones de lavado, por ejemplo en galvanizado de acero o aluminio. Por ello al tipo de aplicación corresponde métodos técnicos comunes, con el complemento de que las mezclas según la invención son usadas junto con otros componentes técnicos comunes para la aplicación correspondiente, o que ellas son puestas en contacto con el metal en pasos adicionales de tratamiento como por ejemplo atomizado, laminado, inmersión, lacado o lacado por electroinmersión, bajo aplicación de formulaciones adecuadas de las mezclas según la invención como soluciones, emulsiones, dispersiones, suspensiones o aerosoles.

Un objeto adicional de la presente publicación es una capa de pasivación sobre una superficie metálica, preferiblemente Al, aleaciones de Al, Zn, aleaciones de Zn, obtenible mediante la puesta en contacto de la superficie metálica con las mezclas según la invención.

Previamente se mencionaron formas preferidas de elaboración de las mezclas acordes con la invención, así como de los componentes contenidos en las mezclas acordes con la invención y formas preferidas de operación de las superficies metálicas.

La capa de pasivación acorde con la invención satisface las siguientes exigencias:

- Para muchas aplicaciones, incluso sin lacado subsiguiente, es inhibidora de la corrosión.
- Mejora la adherencia de la laca, es decir no es hidrofóbica, lo cual es alcanzado porque los copolímeros usados como componente A en las mezclas según la invención, son completamente hidrofílicos.
- Es delgada de modo que se garantiza la exactitud de medida de las piezas pasivadas.
- Incluso a temperaturas elevadas de 120°C, todavía la capa de pasivación actúa inhibiendo la corrosión.

ES 2 303 311 T3

- Es neutra en color respecto al metal base (superficie metálica), aunque es distinguible a simple vista, de manera que se aligera la detección de defectos y se alcanza una completa diferenciación entre las partes pasivadas y las no pasivadas.
- Es obtenible sin complicadas etapas del método.

Una característica particular de la capa de pasivación según la invención es que ella exhibe un sobresaliente efecto inhibitor de la corrosión, incluso en forma de una capa muy delgada.

El espesor de la capa de pasivación según la invención, formada sobre la superficie metálica es preferiblemente $< 3 \mu\text{m}$. En particular se prefiere que el espesor de la capa sea de 0,01 a $3 \mu\text{m}$, muy particularmente preferido que sea de 0,1 a $3 \mu\text{m}$. Para ello se determina el espesor de la capa mediante diferencia de peso antes y después de la acción de la mezcla usada acorde con la invención sobre la superficie metálica, bajo la suposición de que la capa exhibe una densidad específica de 1 kg/l. En lo que sigue, siempre se entenderá como “espesor de la capa”, un tamaño determinado de modo semejante, independientemente de cual densidad específica exhiba verdaderamente la capa. Esta delgada capa es suficiente para garantizar una sobresaliente protección contra la corrosión. Mediante tales capas delgadas se garantiza la exactitud de medida de las piezas a ser pasivadas.

En una forma muy particularmente preferida de operar, la capa de pasivación según invención no contiene, además de los metales del metal base, en particular aluminio o zinc o bien metales de aleación aluminio o zinc, otros metales y eso significa, que para la producción de la capa de pasivación las mezclas usadas no contienen ningún metal ó compuesto metálico. Ya sin la adición de otros metales o compuestos metálicos, se obtienen capas de pasivación mediante el uso de mezclas según la invención que contienen copolímeros acorde con el componente A, las cuales exhiben una sobresaliente estabilidad a la corrosión.

Un objetivo de la presente publicación es una superficie construida a partir de una superficie metálica y la capa de pasivación conforme a la invención. Previamente fueron mencionadas ya superficies metálicas adecuadas y preferiblemente usadas así, como capas de pasivación.

Otro objeto de la presente publicación es un método para la formación de capas de pasivación conformes a la invención sobre una superficie metálica, donde la superficie metálica es puesta en contacto con la mezcla conforme a la invención. Previamente se mencionaron mezclas adecuadas así como formas preferidas de elaborar mezclas adecuadas. Igualmente, con anterioridad se mencionaron superficies metálicas adecuadas así como formas de operar las superficies metálicas.

El copolímero usado (componente A) conforme a la invención, puede estar presente en las mezclas empleadas en el método conforme a la invención, en solución, emulsión, suspensión o como aerosol. Preferiblemente, el copolímero (componente A) está presente en solución acuosa en las mezclas conformes a la invención.

La naturaleza de la aplicación corresponde a métodos técnicos comunes. La puesta en contacto de la superficie metálica con las mezclas conforme a la invención ocurre preferiblemente mediante atomizado de la mezcla sobre la superficie metálica o mediante inmersión de la superficie metálica dentro de la mezcla. El respectivo método de aplicación empleado particularmente preferido depende del número, tamaño y forma de las partes a ser tratadas. En consecuencia, la puesta en contacto ocurre preferiblemente por medio de un método de atomización, laminado o inmersión.

Si la capa de pasivación conforme a la invención es aplicada sobre la superficie metálica mediante fosfatizado, pueden aplicarse las mezclas acorde a la presente publicación que contienen ácido fosfórico como componente F, mediante un método “de esfera”, o “sitio seco” o “no enjuague”, donde se aplica la mezcla de fosfatizado determinada acorde con la invención sobre la banda metálica y es secada sin lavar, donde ella forma una película de polímero.

Un objetivo adicional de la presente publicación es un método que abarca los siguientes pasos:

- a) dado el caso, lavado de la superficie del metal base, para la eliminación de aceite, grasa y suciedad
- b) dado el caso, lavado con agua
- c) dado el caso, decapado para eliminar el herrumbre u otros óxidos
- d) dado el caso, lavado con agua
- e) puesta en contacto de la superficie metálica con una mezcla, la cual contiene un copolímero (componente A) el cual está compuesto por
 - ea) 50 a 99% en peso de ácido metacrílico o sus sales componente Aa

ES 2 303 311 T3

- eb) 0,1 a 50% en peso de monómeros que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico y/o ácido fosfónico ó sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en ea) y ec), como componente Ab
- 5 ec) 0 al 30% en peso de otros comonómeros, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en ea) y eb), como componente Ac,
- f) dado el caso, lavado con agua
- 10 g) dado el caso, postratamiento

Por ello, la puesta en contacto de la superficie metálica con el polímero (componente A) es la etapa de pasivación, en particular una etapa de fosfatizado la cual ocurre según el método conocido por el especialista. Con ello, se origina sobre el metal la capa de pasivación conforme a la invención. Si en la etapa e) se realiza un fosfatizado, es posible un postratamiento de la superficie metálica en g) con adiciones pasivantes. Preferiblemente, en la etapa e) ocurre una puesta en contacto con las mezclas conforme a la invención.

Los copolímeros preferiblemente usados (componente A) y las mezclas preferiblemente usadas fueron ya previamente mencionadas.

Entre las etapas individuales del método ocurre un lavado con agua, para evitar una contaminación de las soluciones necesarias para los respectivos pasos subsiguientes, con componentes de las soluciones usadas anteriormente. Sin embargo, es imaginable ejecutar un método según la invención, como el método “no enjuague”, sin las etapas b), d) y f).

En general, en el método denominado de “no enjuague”, la mezcla usada de acuerdo con la invención es atomizada sobre la superficie del metal o transferida mediante sales de recargue sobre la superficie. Después de un período de acción, el cual en general está en un rango de 2 a 20 segundos, ocurre luego un secado de la mezcla aplicada acorde con la invención, sin lavado intermedio. Esto puede ocurrir, por ejemplo, en un horno caliente.

El paso de lavado (paso a)) y de puesta en contacto de la superficie metálica en presencia del copolímero (componente A) empleado acorde con la invención o bien de la mezcla acorde con la invención (paso e)) pueden también ser realizados en un paso, o sea con una formulación que contiene además del agente usual de lavado, el copolímero usado acorde con la invención

En general, el método acorde con la invención ocurre a una temperatura de 5 a 100°C, preferiblemente de 10 a 80°C, particularmente preferido de 15 a 45°C.

Un objetivo adicional de la presente publicación es el empleo de una mezcla que contiene

- a) por lo menos un polímero como componente a, compuesto de:
 - aa) 50 a 99% en peso de ácido acrílico o sus sales como componente Aa, y
 - 45 ab) 0,1 a 50% en peso de monómero que exhibe grupos que contienen ácido fosfórico y o ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa) y ac), como componente Ab.
 - 50 ac) 0 a 30% en peso de otros comonómero los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa) y ab), como componente Ac.
- b) Agua o una mezcla de agua y uno o más solventes miscibles en agua, donde la proporción de agua es de por lo menos 75% en peso, que es adecuada para disolver, dispersar, suspender, o en emulsificar el polímero (componente A), como componente B.
- 55 c) Por lo menos un ácido o por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo del ácido correspondiente, elegido de entre grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, como componente F

60 para la pasivación de una superficie metálica.

Con anterioridad ya se mencionaron mezclas preferiblemente usadas así como copolímeros preferiblemente usados en las mezclas (componente A). Igualmente, ya se mencionaron previamente superficies metálicas usadas preferentemente así como métodos ejecutados preferiblemente para la pasivación de las superficies metálicas.

65 A continuación del método para la formación de una capa de pasivación sobre una superficie metálica, puede proveerse a la superficie metálica provista de la capa de pasivación acorde con la invención de una laca, a continuación

ES 2 303 311 T3

de las etapas a) a g) del método. Con ello, el lacado ocurre según un método conocido por los expertos. En ello, puede usarse como laca por ejemplo una laca en polvo, o una laca de inmersión removible electrolíticamente, en particular catódicamente.

5 Otro objetivo de la presente publicación es, por lo tanto una estructura de laca sobre una superficie de un metal base, que abarca por lo menos una capa de pasivación X acorde con la invención y por lo menos una capa de laca, preferiblemente varias capas de laca como capa(s) Y.

10 La capa de pasivación y las formas preferidas de elaboración de la capa de pasivación fueron ya mencionadas anteriormente. Las capas adecuadas de lacado son conocidas por los expertos.

La estructura de laca acorde con la invención puede contener un lacado multicapas (varias capas de laca) con otras capas. Por ejemplo, un lacado multicapas puede estar constituido de por lo menos una de las siguientes capas, las cuales pueden estar típicamente organizadas como sigue:

- 15 • Una capa W pigmentada y/o provista de principios que dan efecto.
- Una capa Z elegida dentro del grupo de capa base, laca base, capa de imprimación, laca pigmentada o laca provista de principios generadores de efecto.

20 Como lacas que dan color y efecto en la capa Z y/o W en el fondo entran en consideración todas las lacas comunes y conocidas por los expertos para este propósito. Éstas pueden ser endurecibles físicamente, térmicamente, con radiación actínica, o térmicamente y con radiación actínica (curado dual). Puede tratarse de laca base convencional, laca a base de agua, laca base líquida esencialmente libre de disolventes y de agua (sistema 100%), laca base sólida esencialmente libre de disolventes y de agua (laca en polvo pigmentada) o dispersiones de laca en polvo pigmentada esencialmente libre de disolventes (pasta en polvo- laca base). Ellas pueden ser endurecibles térmicamente o por curado dual, y autoentrelazables o entrelazables por agente externo.

25 Pueden usarse en las capas una o varias, preferiblemente 1 a, particularmente preferido 1 a 2 y muy particularmente preferido una laca que da color y/o que da efecto.

30 Esencialmente libre de solventes significa que el respectivo material de revestimiento tiene un contenido residual de solvente volátil de < 2% en peso, preferiblemente < 1,5% en peso y particularmente preferido < 1,0% en peso. Es particularmente ventajoso si el contenido residual está por debajo del límite de detección cromatográfico.

35 En el lacado multicapas se prefiere particularmente la aplicación de lacas a base de agua, como se conoce partir de las publicaciones de patentes EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 53 6 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0596461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1 ó EP 0 817 684, columna 5, filas 31 a 45.

45 Las lacas que dan color y/o que dan efecto descritas previamente puede servir no sólo para la producción de lacas base que dan color y/o que dan efecto sino también de capas de efecto de combinación que dan color y/o que dan efecto. Según esto, se entiende por un lacado aquel que en un lacado multicapas que da color y/o que da efecto, cumple por lo menos dos funciones. Son funciones de este tipo en particular la protección contra la corrosión, la intermediación de la adherencia, la absorción de energía mecánica, y el dar color y/o efecto. Ante todo, la capa de efecto de combinación sirve para la absorción de la energía mecánica así como al mismo tiempo para dar color y/o efecto; ella cumple también las funciones de una capa de relleno o de una capa de fondo protectora contra golpes de piedra y un lacado base. Preferiblemente la capa de efecto de combinación tiene además acción protectora contra la corrosión y/o acción de intermediación para la adherencia.

50 Espesores típicos de la capa (W) y/o (Z) alcanzan de 0,1 a 2.000 μm , preferiblemente de 0,5 a 1.000 μm , particularmente preferido de 1 a 500 μm , muy particularmente preferido de 1 a 250 μm y en particular de 10 a 100 μm .

55 Las lacas que se pueden emplear en los lacados multicapas pueden contener pigmentos que dan color y/o que dan efecto. Como pigmentos que dan color, son adecuados todos los pigmentos laquíferos naturales orgánicos o inorgánicos. Son ejemplos de los pigmentos orgánicos o inorgánicos que dan color, el óxido de titanio, óxido de titanio micronizado, pigmentos de óxidos de hierro, herrumbre, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona y pirrolopirrol.

60 Los pigmentos de efecto se distinguen en particular por una estructura de tipo plaquetas. Son ejemplos de pigmentos de efecto: pigmentos metálicos como por ejemplo de aluminio, cobre u otros metales; pigmentos de interferencia como por ejemplo pigmentos metálicos por ejemplo aluminio recubierto con óxido de titanio o recubierto con óxidos

ES 2 303 311 T3

mixtos, mica recubierta, como por ejemplo mica recubierta con óxido de titanio y pigmentos de efecto de grafito. Pueden usarse ventajosamente, por ejemplo para mejorar la dureza pigmentos endurecibles por UV y dado el caso también materiales de relleno. Se trata aquí de compuestos endurecibles con radiación, como por ejemplo silanos con el grupo funcional acrílico, pigmentos/materiales de relleno recubiertos los cuales por lo tanto pueden ser incluidos en el proceso de endurecimiento por radiación.

En general, la construcción de laca acorde con la invención es producida mediante un método que abarca los pasos:

- a) Formación de una capa de pasivación X según un método previamente mencionado para la formación de la capa de pasivación.
- b) el lacado de la capa del pasivación.

Previamente ya ha sido mencionado un método para la formación de la capa de pasivación así como para la forma de operar preferida de este método. Como paso b) son conocidos por los expertos métodos adecuados de lacado.

Adicionalmente, los siguientes ejemplos explican la invención.

20 Ejemplos

Ejemplo de comparación

Se pasivó una lámina de prueba (acero zincado, 20 μm de zinc) según uno de los métodos de pasivación nombrados en la Tabla 1. El tiempo de resistencia fue determinado según la prueba de agua salada.

Prueba de niebla salada

Como medida del efecto inhibitor de la corrosión sirve el resultado de una prueba de niebla salada según DIN 50021. Según el tipo de daño de corrosión que se observe, se define diferencialmente el tiempo de resistencia en la prueba de corrosión.

- Si se forman manchas blancas de en general más de 1 mm de diámetro (óxidos de zinc o de aluminio, así llamados óxido blanco), el tiempo de resistencia reportado es el tiempo después del cual la apariencia del daño corresponde al nivel de evaluación 8 en DIN EN ISO 10289 de abril del 2001, anexo B, página 19.

- Si se forman manchas negras de generalmente menos de 1 mm de diámetro antes de que aparezca óxido blanco el tiempo de resistencia reportado el tiempo después del cual la apariencia del daño corresponde al nivel de evaluación 8 en DIN EN ISO 10289 de abril del 2001, anexo A, página 9.

TABLA 1

	Método del pasivación	Tiempo de parada
Ejemplo de comparación	Pasivación en HNO_3 0,1 %	< 1 h
Ejemplo de comparación	Pasivación de capa gruesa con Cr (III) disponible comercialmente (EP-A 0 907 762)	>> 10 h

Se disuelven en HNO_3 0,1% los reactivos mencionados en la Tabla 2, con una concentración C. Se sumergen láminas de prueba (acero zincado, 20 μm de zinc) en la solución durante un minuto, y se las seca colgándolas durante la noche. El espesor de capa determinado mediante diferencia en la pesada está entre 1 y 3 μm . El tiempo de resistencia es determinado en la prueba de niebla salada.

ES 2 303 311 T3

Diferencia de peso

Se determina el espesor de la capa mediante diferencia de peso antes y después del efecto sobre la superficie metálica de la mezcla empleada acorde con la invención, y bajo la suposición de que la capa tiene una densidad específica de 1 kg/l. En lo que sigue, siempre se entenderá como “espesor de la capa”, un tamaño determinado de modo semejante, independientemente de cual densidad específica exhibe verdaderamente la capa.

TABLA 2

Ejemplo	Reactivo	C % en peso	Tiempo de resistencia (h)
Ejemplo de comparación 1	Copolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico, transformado con 1 mol de 3-dimetilamino-propilamina por cada grupo carboxilato	5	<1
Ejemplo de comparación 2	Copolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico, transformado con 1 mol de dietilentriamina por cada grupo carboxilato	5	<1
Ejemplo de comparación 3	Copolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico, transformado con 1 mol de imidazol por cada grupo carboxilato	5	<1
Ejemplo de comparación 4	Polivinilpirrolidona con valor K de 30 (DE A 10005113)	5	<1
* El valor K es la constante de Fikentscher para la caracterización del peso molecular, comparación de H.-G. Elias Makromoleküle vol. 1, 5ª edición, Editorial Hüthig & Wepf, Basilea 1.990, página 99.			

En la comparación de las no tratadas con las tratadas (es decir láminas provistas de una capa de pasivación acorde con la invención) se reconoce una triplicación del tiempo de resistencia en la prueba de corrosión como el indicativo más certero del efecto inhibitor de la corrosión.

El tiempo de resistencia en la prueba de corrosión puede ser aún mejorado mediante inmersión a temperaturas más altas (por ejemplo 60°C) o en soluciones más concentradas, incluso en ácido nítrico modificado respecto a los ejemplos mencionados arriba.

ES 2 303 311 T3

REIVINDICACIONES

1. Mezcla libre de Cr (VI) para el tratamiento de superficies metálicas con un valor de pH de 1 a 6 que contiene:

5 a-) Por lo menos un copolímero como componente A, compuesto de:

aa-) 50 a 99,9% en peso de ácido metacrílico o una de sus sales, como componente Aa, y

10 ab-) 0,1 a 50% en peso de monómeros que exhiben grupos que contienen ácido fosfórico y/o ácido fosfónico o sus sales, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ac-), como componente Ab así como

15 ac-) 0 a 30% en peso de otros comonómeros, los cuales son polimerizables con los monómeros mencionados en aa-) y ab-), como componente Ac;

20 b-) Agua ó una mezcla con agua y uno ó varios solventes solubles en agua, donde la parte acuosa es de por lo menos 75% en peso, y es adecuada para disolver, dispersar, suspender ó emulsificar el polímero (componente A), como componente B;

25 c-) por lo menos un ácido ó por lo menos una sal alcalina ó de metal alcalino que corresponden al ácido elegido de entre el grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico como componente F.

2. Mezcla según la reivindicación 1 que, adicionalmente a los componentes A, B y F contiene compuestos de Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr y/o Bi, como componente H.

3. Mezcla según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el componente H es elegido de entre Fe, Zn, Zr y Ca.

30 4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3 que, adicionalmente a los componentes, A, B, F y dado el caso H contiene derivados a base de cera basados en ceras naturales o sintéticas.

5. Mezcla según la reivindicación 4, **caracterizada** porque para las ceras se trata de ceras a base de ácido acrílico, ceras de polietileno, ceras de polietilentetrafluoro (PETF), derivados de cera o parafinas y sus productos de oxidación.

35 6. Mezcla acorde con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque para los ácidos sulfónicos como componente F se trata de uno elegido de entre el grupo compuesto por ácido metanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido m-nitrobenzenosulfónico, ácido naftalinosulfónico o derivados de ellos.

40 7. Mezcla acorde con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el componente Aa es ácido acrílico o una sal del ácido acrílico y el componente Ab es ácido vinilfosfónico ó fosfonoxietiléster del ácido metacrílico.

8. Mezcla acorde con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque la cantidad de ácido acrílico está entre 50 y 90% en peso.

45 9. Mezcla acorde con una de las reivindicaciones 1 a 8, que adicionalmente a los componentes A, B, F, dado el caso H, y dado el caso K, contiene

50 a) aditivos superficialmente activos, medios de dispersión, medios de suspensión y/o medios de que emulsificación como componente C, y/o

b) por lo menos una base que contiene nitrógeno D, y/o

55 c) por lo menos una sal, ácido o una base a base de iones metálicos de transición, oxoaniones de metales de transición, fluorometalatos ó lantanoideos como componente E, y/o

d) por lo menos un inhibidor adicional de corrosión, como componente G, y/o

e) otros aditivos y materiales auxiliares como componente I, y/o

60 f) por lo menos un agente complejante como componente J, y/o

g) otros aditivos como componente K.

65 10. Mezcla según la reivindicación 9 **caracterizada** porque para el componente C se trata de un tensioactivo elegido de entre el grupo de alquil- y alquenalcoxilatos de la fórmula general R-EO_n/PO_m, alquilfenoletoxilatos, copolímeros del bloque EO/PO, alquiletersulfatos ó sales de alquilamonio, donde EO es una unidad de óxido de etileno, PO es una unidad de óxido de propileno y R es un radical alquilo lineal o ramificado C₆ a C₃₀, y donde n y m

ES 2 303 311 T3

independientemente uno de otro son mayores a 1 y menores a 100, con la condición de que las unidades de EO y PO pueden estar dispuestas en el orden en que se desee en los compuestos R-EO_n/PO_m.

5 11. Mezcla según la reivindicación 9 **caracterizada** porque para el inhibidor de corrosión G se trata de por lo menos uno elegido de entre el grupo de butindiol, benzotriazol, aldehídos, aminocarboxilatos, amino- y nitrofenoles, aminoalcoholes, aminobencimidazol, aminoimidazolinas, aminotriazol, bencimidazolaminas, benzotiazoles, deriva-
10 dos del benzotriazol, ésteres del ácido bórico con diferentes alcanolaminas, ácidos carboxílicos y sus ésteres, derivados de quinolina, dibencylsulfóxido, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, ácido diisobutenilsuccínico, ácido ditiofosfónico, aminas grasas y amidas grasas, derivados de guanidina, urea y sus derivados, cloruro de laurilpiridinio, malonamidas, mercaptobencimidazol, ácido N-2-etilhexil-3-aminosulfopropiónico, sales de fosfonio, ftalamidas, ésteres fosfóricos de alquilalcoholes neutralizados con amino y sodio así como sus ésteres fosfóricos mismos, ésteres fosfóricos de polialcoxilatos, polieteraminas, sales de sulfonio, ácido sulfónico, tioéteres, tioureas, sulfuros de tiouramida, ácido cinámico y sus derivados, fosfatos y silicatos de zinc, fosfatos y silicatos de zirconio y alquindiolalcoxilatos.

15 12. Mezcla según la reivindicación 9 **caracterizada** porque para el inhibidor de corrosión G se trata de por lo menos uno elegido de entre el grupo de butindiol, benzotriazol y alquindiolalcolxilatos.

13. Mezcla según la reivindicación 9 **caracterizada** porque para el componente I se trata de un pigmento conductor.

20 14. Mezcla según la reivindicación 9 **caracterizada** porque para el componente J se trata de un formador de complejo.

15. Método libre de Cr(VI) para la formación de una capa de pasivación sobre una superficie metálica, donde la superficie metálica es puesta en contacto con una mezcla acorde una de las reivindicaciones 1 a 14.

25 16. Método según la reivindicación 15 **caracterizado** porque para la superficie metálica se trata de aluminio, aleaciones de aluminio, zinc, o aleaciones de zinc.

17. Método acorde con las reivindicaciones 15 o 16 que abarca los pasos de:

- 30 a) dado el caso, lavado de la superficie del metal base, para la eliminación de aceite, grasa y mugre
b) dado el caso, lavado con agua
35 c) dado el caso, decapado para eliminar el herrumbre u otros óxidos
d) lavado con agua
e) puesta en contacto de la superficie metálica con una mezcla acorde con una de las reivindicaciones uno a
40 14
f) dado el caso, lavado con agua
g) dado el caso, postratamiento.

45 18. Método según la reivindicación 17 **caracterizado** porque se trata de un método de “no enjuague” con los siguientes pasos

- 50 a) dado el caso, lavado de la superficie del metal base para la eliminación de grasas, aceites y suciedad,
b) dado el caso decapado para eliminar el herrumbre u otros óxidos
c) puesta en contacto de la superficie metálica con una mezcla acorde con una de las reivindicaciones 1 a 14
55 d) dado el caso, postratamiento.

19. Método según una de las reivindicaciones 15 a 18 **caracterizado** porque la puesta en contacto ocurre mediante método de atomizado, laminado, o inmersión.

60 20. Capa de pasivación sobre una superficie metálica, obtenible mediante un método según una de las reivindicaciones 15 a 19.

21. Capa de pasivación según la reivindicación 20, **caracterizada** porque el espesor de la capa de capacitación es < 3 μm.

65 22. Superficie constituida por una superficie metálica y una capa de pasivación según las reivindicaciones 20 ó 21.

ES 2 303 311 T3

23. Estructura sobre una superficie metálica que abarca una capa de pasivación X según la reivindicación 20 o 21 y capas adicionales de lacado Y.

24. Método para la formación de una estructura de laca según la reivindicación 23, que abarca los pasos:

- 5
- formación de una capa de pasivación X acorde con un método según las reivindicaciones 15 a 19, así como
 - lacado de la capa de pasivación.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65