



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 498**

51 Int. Cl.:

C23C 22/16 (2006.01)

C23C 22/18 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04733319 .0**

86 Fecha de presentación : **17.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1633905**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Revestimiento de superficies metálicas con soluciones de fosfatación que contienen peróxido de hidrógeno y nitroguanidina.**

30 Prioridad: **23.05.2003 DE 103 23 305**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **Chemetal GmbH**
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt, DE

72 Inventor/es: **Nitschke, Thomas;**
Rein, Rüdiger;
Schönfelder, Eckart;
Schubach, Peter y
Specht, Jürgen

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Revestimiento de superficies metálicas con soluciones de fosfatación que contienen peróxido de hidrógeno y nitroguanidina.

El invento se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una solución de fosfatación, que contiene tanto peróxido de hidrógeno como también por lo menos un compuesto de guanidina tal como nitroguanidina; se refiere también a la correspondiente solución de fosfatación así como a la utilización de los objetos revestidos según el procedimiento conforme al invento.

La formación de capas de fosfato sobre objetos metálicos se usa desde hace varias décadas con composiciones muy diversas. En primer término, estos revestimientos sirven como una protección contra la corrosión y para la elevación de la resistencia de adhesión de una capa subsiguiente, tal como p.ej. de una capa de barniz. La capa de fosfato tiene en tal caso con frecuencia un grosor de capa situado en el intervalo de 1 a 30 μm .

Los revestimientos de fosfato se emplean en gran extensión como capas protectoras contra la corrosión, como fondo adherente para barnices y otros revestimientos así como eventualmente en calidad de medio de ayuda para la conformación por debajo de una capa de agente de deslizamiento aplicada seguidamente, destinada a la conformación en frío, o también como revestimiento para el ajuste de los momentos de rotación de tornillos especiales para el atornillamiento automático. Sobre todo cuando los revestimientos de fosfato se utilizan como protección durante un breve período de tiempo, en particular durante el almacenamiento, y luego p.ej. se barnizan, ellos son designados como capa de tratamiento previo antes del barnizado. Cuando al revestimiento de fosfato no le sigue sin embargo ninguna capa de barniz ni ningún revestimiento orgánico de otro tipo distinto, se habla de un tratamiento en lugar de un tratamiento previo. Estos revestimientos son denominados también como capas de conversión, cuando por lo menos un catión se extrae por disolución desde la superficie metálica, es decir de la superficie del objeto metálico, y se utiliza conjuntamente para la constitución de las capas.

El revestimiento de superficies metálicas con capas de fosfato puede efectuarse de una manera múltiple y diversa. Con frecuencia se emplean en este contexto soluciones de fosfatación que contienen zinc, manganeso o/y níquel. Una parte de los sustratos metálicos que se han de revestir en los baños o respectivamente en las instalaciones sobre su superficie, puede tener también una cierta proporción de aluminio o respectivamente de aleaciones de aluminio, que eventualmente puede conducir a problemas. La(s) capa(s) de fosfato(s) debe(n) tener en la mayor parte de los casos, en común con por lo menos una capa de barniz o respectivamente de revestimiento similar a barnices, que se ha aplicado seguidamente, una buena protección contra la corrosión y una buena adhesión al barniz. Cuando se aplica más de una capa de fosfato, en la mayor parte de los casos se habla de una fosfatación previa y de una fosfatación posterior. La fosfatación simultánea de sustratos con diversa superficie metálica ha aumentado en importancia. En particular, aumenta la proporción de superficies que contienen aluminio en tales sistemas, por lo que se llega con mayor facilidad, y con más frecuencia que antes, a problemas al realizar la fosfatación en tales sistemas.

A causa de la toxicidad y de la incompatibilidad con el medio ambiente, son menos soportables en la solución de fosfatación unos contenidos elevados de metales pesados, tales como p.ej. de níquel, los cuales conducen a unos contenidos inevitablemente altos de metales pesados en el agua residual, en el lodo de fosfato y en el polvo abrasivo o de amolado. Por lo tanto, existen algunos enfoques para trabajar con soluciones de fosfatación exentas de níquel o por lo menos más pobres en níquel. Estas soluciones de fosfatación no se han impuesto hasta ahora todavía en una medida amplia, sino que con frecuencia muestran todavía manifestadas desventajas en comparación con los procedimientos de fosfatación ricos en níquel. Cuando hasta ahora se fosfataba con pequeños contenidos de níquel en la industria automovilística, resultaban ocasionalmente problemas con una adhesión variable al barniz, por lo que estos ensayos no se prosiguieron. Además de esto, la pretensión es evitar también metales pesados tóxicos, tales como p.ej. cadmio y cromo, incluso en pequeñas cantidades.

Al fosfatar con zinc se escoge con frecuencia una aceleración mediante un nitrato y un nitrito. En este caso se necesita añadir parcialmente solo un nitrato, puesto que a partir de éste se forma también espontáneamente, a través de una reacción redox, un pequeño contenido de un nitrito. Tales sistemas de fosfatación son con frecuencia buenos y baratos. Los sistemas de fosfatación con la adición de nitrato y/o de un nitrito son especialmente preferidos en particular para superficies ricas en aluminio. Tales sistemas de fosfatación tienen sin embargo la desventaja de que los altos contenidos de nitrato, usados en este caso, se mantienen en la mayor parte de los casos a un nivel de aproximadamente 3 a 15 g/l de nitrato, y con ello gravan muy grandemente al agua residual. A causa de los requisitos agudizados para el medio ambiente existe la necesidad de disminuir en todo lo que sea posible unos contenidos perturbadores en un agua residual o tratarlos químicamente de un modo costoso.

Por otra parte, se conocen soluciones de fosfatación ricas en zinc, que contienen como agente acelerador solamente peróxido de hidrógeno. Solamente por motivos del respeto del medio ambiente, es ideal el agente acelerador peróxido de hidrógeno, puesto que a partir del peróxido de hidrógeno se forma solamente agua. Sin embargo, también es conocido que la fosfatación con zinc en el caso de procedimientos de inmersión conduce con frecuencia a muy delgadas capas de fosfato sobre las superficies de acero y otros materiales férreos, cuando se emplea como agente acelerador solamente peróxido de hidrógeno, mostrándose en tal caso muchas veces un color de interferencia azul. En lugar de la denominada fosfatación formadora de capas, que forma unas capas de fosfato algo más gruesas que la denominada fosfatación no formadora de capas, y que se utiliza usualmente al fosfatar con zinc, se ajustan entonces

las circunstancias de la fosfatación no formadora de capas. Detalles acerca de esto se pueden obtener de la obra de Werner Rausch: La fosfatación de metales, Saulgau 1988 (véanse en particular las páginas 109 - 118). Tales capas tienen la mayor parte de los casos unos grosores de capa hasta de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ y respectivamente unos pesos de las capas hasta de aproximadamente 1 g/m^2 . Tales capas de fosfato son de calidad insuficiente para muchas finalidades de empleo, en particular en lo que se refiere a su estabilidad frente a la corrosión. Las capas de fosfato, que se habían producido solamente con el agente acelerador peróxido de hidrógeno, muestran unos cristales de fosfato relativamente grandes, por lo que resultan unas capas de fosfato comparativamente ásperas, irregulares y desiguales. En este caso aparecen con frecuencia cristales de fosfato en forma de placas. Ni siquiera en los mejores sistemas de fosfatación acelerados con peróxido de hidrógeno se pudo mantener con seguridad una longitud media de las aristas de los cristales de fosfato de menos que $10 \mu\text{m}$. Por lo tanto, se prefieren cristales de fosfato de menor tamaño que en los casos de estos sistemas de fosfatación en las capas de fosfato.

Por otro lado, varias publicaciones describen la fosfatación con zinc solamente con nitroguanidina. En este caso no resultan capas de fosfato demasiado delgadas sobre acero. La longitud media de las aristas de los cristales de fosfato está con frecuencia en el intervalo de aproximadamente 5 a $20 \mu\text{m}$ y hace posible en tal contexto obtener capas de fosfato lisas, uniformes y de grano fino y un lodo más blando, bien eliminable. Sin embargo, la fosfatación con zinc solamente con este agente acelerador tiene la desventaja de que se han de emplear unas concentraciones comparativamente altas de nitroguanidina - parcialmente incluso en el intervalo de $0,5$ a 3 g/l -, de que la nitroguanidina en la solución de fosfatación se puede determinar con suficiente exactitud solamente con un costoso sistema analítico tal como p.ej. de HPLC (cromatografía de estado líquido de alto rendimiento), de que en el caso de un contenido de por lo menos aproximadamente $2,8 \text{ g/l}$ en la solución de fosfatación, al enfriar hasta menos de aproximadamente 30°C se puede separar por cristalización la nitroguanidina y entonces se enriquece sin aprovechamiento en el lodo y eventualmente se deposita también sobre las superficies metálicas que se han de fosfatar, y puede conducir a defectos de barnizado, y de que los contenidos aumentados en este caso, de este agente acelerador, comparativamente caro, conducen a unos costos de los materiales en bruto manifiestamente más altos, puesto que la nitroguanidina es el componente con mucho más caro al fosfatar.

En los casos de estos sistemas de fosfatación mencionados con anterioridad se necesita usualmente una temperatura de fosfatación situada en el intervalo de aproximadamente 48 a 60°C .

El documento de patente alemana DE-C3 23 27 304 menciona, como agente acelerador para la aplicación de revestimientos de fosfato y zinc sobre superficies metálicas, peróxido de hidrógeno, en particular con un contenido de $0,03$ a $0,12 \text{ g/l}$ en la solución de fosfatación.

El documento DE-C2 27 39 006 describe un procedimiento para el tratamiento superficial de zinc o aleaciones de zinc con una solución de fosfatación acuosa, ácida y exenta de nitratos y de amonio, que tiene un alto contenido de níquel o/y de cobalto, así como de $0,5$ a 5 g/l de peróxido de hidrógeno y eventualmente también de borofluoruro o de fluoruro libre. Los Ejemplos indican unas soluciones de fosfatación de zinc, que junto con un contenido de 2 a $6,2 \text{ g/l}$ de níquel o/y de 1 a $6,2 \text{ g/l}$ de cobalto, tienen un contenido de $1,1$ o 2 g/l de peróxido de hidrógeno y parcialmente de modo adicional también un contenido de $4,5 \text{ g/l}$ de fluoruro de boro.

El documento de patente europea EP-B1 0 922 123 protege soluciones acuosas que contienen fosfato para la producción de capas de fosfato sobre superficies metálicas, que contienen un fosfato, de $0,3$ a 5 g/l de zinc y de $0,1$ a 3 g/l de nitroguanidina. Los Ejemplos tienen un contenido de nitroguanidina de $0,5$ o respectivamente $0,9 \text{ g/l}$.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A1 101 18 552 enseña un procedimiento de fosfatación con zinc, en el cual se emplean uno o varios agentes aceleradores, que se escogen entre un clorato, un nitrito, un nitrobenzeno-sulfonato, un nitro-benzoato, nitro-fenol o respectivamente compuestos sobre la base de peróxido de hidrógeno, hidroxilamina, un azúcar reductor, un N-óxido orgánico tal como p.ej. N-metil-morfolina y un compuesto nitrado orgánico tal como p.ej. nitroguanidina, nitroarginina y diacetato de nitrofurfurilideno. El contenido que tiene la solución de fosfatación de tales compuestos nitrados orgánicos puede estar situado en el intervalo de $0,5$ a 5 g/l , siempre y cuando que se empleen no solamente otros agentes aceleradores.

En el caso de estas publicaciones arriba mencionadas, y en otras similares, se encontró que para la fosfatación con zinc se utiliza se utiliza o bien peróxido de hidrógeno o nitroguanidina, o se aborda una elección entre muchísimos agentes aceleradores. No obstante, sin embargo, ninguna de las publicaciones comprobadas indica en este caso ningún Ejemplo, en el que al mismo tiempo se empleen peróxido de hidrógeno y nitroguanidina como agentes aceleradores.

El documento DE-C 977 633 describe en los Ejemplos de realización soluciones de fosfatos con zinc que, partiendo de un fosfato de zinc primario, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, contengan al mismo tiempo, por una parte, nitroguanidina o por lo menos otro agente acelerador que contenga nitrógeno y, por otra parte, peróxido de hidrógeno. La concentración del o de los agente(s) acelerador(es) orgánico(s) debe ser mantenida en el baño de fosfatación constantemente por encima de 1 g/l . Los Ejemplos parten manifiestamente de una composición inicial de aproximadamente $13,5 \text{ g/l}$ de zinc, 38 g/l de PO_4 y, en el Ejemplo 1, de 2 g/l de nitroguanidina y 2 g/l de peróxido de hidrógeno, en el Ejemplo 2, de 1 g/l de nitroguanidina y 2 g/l de H_2O_2 , en el Ejemplo 3, de 3 g/l de nitroguanidina y 1 g/l de H_2O_2 , o respectivamente, en el Ejemplo 4, de $2,3 \text{ g/l}$ de nitroguanidina y de un contenido alto de peróxido de hidrógeno, no mencionado con más detalle. En este caso se trabaja a unas temperaturas des acostumbradamente altas, de 85 o respectivamente 95°C . Sin embargo, cuando se disminuía la temperatura de trabajo a 60°C , se necesitaba para la fosfatación ya el período del

tiempo de 10 minutos, que es inaceptable para las circunstancias actuales. El valor medio del consumo mencionado en este documento de patente es, en lo referente al peróxido de hidrógeno, aproximadamente cuatro veces más alto que en el caso del procedimiento conforme al invento de esta solicitud, y en lo que se refiere a la nitroguanidina, es aproximadamente treinta y seis veces más alto que en el caso del procedimiento conforme al invento.

El documento de solicitud de patente internacional WO 99/07916 A1 divulga procedimientos de fosfatación mediante utilización de un agente acelerador sobre la base de un N-óxido orgánico. Sin embargo, la nitroguanidina no es ningún N-óxido orgánico.

El documento WO 02/070781 A2 está dirigido a la fosfatación sin la presencia de níquel, con unos contenidos parcialmente elevados de cationes. Se señalan muchísimos diferentes agentes aceleradores, pero casi ninguna combinación de agentes aceleradores.

El documento WO 02/070782 A2 se refiere a fosfataciones con zinc y manganeso, cuyas soluciones de fosfatación contienen más cantidad de manganeso que de zinc.

El objeto de la solicitud de patente alemana DE 103 20 313, en particular en lo que se refiere a las composiciones, las etapas de procedimiento, los ejemplos de realización y las aplicaciones, es incluido expresamente en esta solicitud.

Subsistía por lo tanto la misión de poner a disposición un procedimiento para la fosfatación de superficies metálicas, en el cual la carga con nitrógeno de las aguas residuales de la fosfatación se pueda mantener especialmente pequeña, y que sea apropiado también para el revestimiento de proporciones pequeñas y altas de superficies que contengan aluminio. La capa de fosfato, formada en este caso, debe ser cerrada, de cristalinidad en forma de grano fino (una longitud media de las aristas menor que $20\text{ }\mu\text{m}$), y en el caso de por lo menos una parte de las composiciones, deberá tener una estabilidad suficientemente alta frente a la corrosión y una adhesión a los barnices suficientemente buena. El procedimiento se debería poder emplear de la manera más sencilla y segura que fuese posible.

Se encontró, de modo sorprendente, que mediante la adición de nitroguanidina a una solución de fosfatación que contiene peróxido de hidrógeno, los grosores de capas de fosfato se pueden ejecutar manifiestamente mayores y más estables frente a la corrosión. En este caso, sobre superficies de materiales féreos se pueden formar en particular unos pesos de las capas que están situados en el intervalo de 1,5 a 3 g/ml, sobre superficies de materiales ricos en aluminio se pueden realizar en particular unos pesos de las capas que están situados en el intervalo de 1 a 6 g/m² y sobre superficies de materiales ricos en zinc se pueden estructurar unos pesos de las capas que están situados en particular en el intervalo de 2 a 6 g/m². Al poner en contacto la solución de fosfatación por proyección y/o inmersión se consiguen en tal caso la mayor parte de las veces unos pesos de 0,8 a 8 g/m². Mediante aplicación con rodillos y desecación - en el denominado procedimiento "no rinse" (sin enjuague) - tal como p.ej. en el procedimiento de cinta transportadora, se pueden proporcionar unas capas de fosfato todavía mucho más gruesas.

A la inversa, se determinó que mediante la adición de peróxido de hidrógeno a una solución de fosfatación que contiene nitroguanidina, las capas de fosfato se formaban de una manera manifiestamente más barata, con la misma calidad del procedimiento de fosfatación y de las capas de fosfato. En este caso, se pudieron combinar las ventajas de la nitroguanidina y del peróxido de hidrógeno.

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de un procedimiento para el tratamiento o para el tratamiento previo de superficies de objetos metálicos - tal como p.ej. de piezas, perfiles, bandas o/y alambres con superficies metálicas, en las cuales eventualmente por lo menos una cierta proporción de estas superficies se puede componer de aluminio o/y de por lo menos una aleación de aluminio, y eventualmente las otras superficies metálicas se pueden componer predominantemente de aleaciones de hierro, de zinc o/y de aleaciones de zinc -, con una solución acuosa, ácida, que contiene zinc y fosfato, en cuyo procedimiento la solución de fosfatación se compone esencialmente

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- de sodio, potasio o/y amonio, siendo de 0,025 a 70 g/l la suma de sodio, potasio y amonio,
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO₄,
- por lo menos de 0,03 y hasta 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- por lo menos de 0,001 y hasta 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- eventualmente de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,

ES 2 294 498 T3

- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato,
- eventualmente de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- eventualmente de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de fluoruro complejo,

y tiene una temperatura de menos que 80°C.

Se encontró, de un modo sorprendente, que la presencia simultánea de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, tal como p.ej. nitroguanidina, y de peróxido de hidrógeno en la solución de fosfatación repercute de una manera especialmente ventajosa sobre el consumo de los materiales en bruto, los costos de los materiales en bruto, la formación de las capas y la formación de los lodos. Además resultaba en tal caso sorprendente que fuese incluso posible, con unos contenidos comparativamente pequeños de uno o varios compuesto(s) de guanidina y de peróxido de hidrógeno, conseguir unos resultados muy valiosos de los revestimientos.

La composición acuosa, ácida, que aquí se designa, entre otras maneras, como solución de fosfatación, pero también el pertinente concentrado correspondiente o respectivamente la pertinente solución de complemento, puede ser una solución o una suspensión, puesto que los productos de precipitación de sustancias que resultan forzosamente a partir de la solución forman una suspensión, siempre y cuando que una cierta proporción de los productos de precipitación se encuentre en la fase suspendida.

La solución de fosfatación contiene de manera preferida por lo menos 0,2 g/l o 0,3 g/l de zinc, de manera especialmente preferida por lo menos 0,4 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,5 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,8 g/l, en algunos casos por lo menos 1,2 g/l, por lo menos 1,7 g/l, por lo menos 2,4 g/l o incluso por lo menos 4 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 8 g/l de zinc, de manera especialmente preferida hasta 6,5 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 5 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 4 g/l, sobre todo hasta 3 g/l o hasta 2 g/l.

La solución de fosfatación contiene de manera preferida por lo menos 5 g/l de fosfato, de manera especialmente preferida por lo menos 7 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 10 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 14 g/l, por lo menos 18 g/l, por lo menos 24 g/l o incluso por lo menos 30 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 40 g/l de fosfato, de manera especialmente preferida hasta 35 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 30 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 25 g/l, sobre todo hasta 20 g/l o hasta 15 g/l. La relación de zinc a fosfato se puede mantener de manera preferida en el intervalo de 1 : 40 a 1 : 4, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 : 30 a 1 : 5, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1 : 20 a 1 : 6.

Los contenidos de zinc y fosfato pueden depender en este caso en gran manera del nivel deseado de concentraciones, pero parcialmente también del contenido en cuanto a otros cationes tales como p.ej. los de Mn o/y Ni. En particular los contenidos de zinc o respectivamente de zinc y manganeso, pueden estar correlacionados con los contenidos de fosfato. La relación, tanto del contenido total de zinc y manganeso al de fosfato, así como también la relación del contenido total de zinc, manganeso y níquel al de fosfato, se puede mantener de manera preferida en el intervalo de 1 : 40 a 1 : 3, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 : 30 a 1 : 3,5, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1 : 20 a 1 : 4.

La solución de fosfatación contiene por lo menos 0,03 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina que tiene por lo menos un grupo nitro, tal como p.ej. nitroguanidina o/y por lo menos una alquil-nitroguanidina, de manera especialmente preferida por lo menos de 0,05 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,07 g/l, en particular por lo menos 0,09 g/l o incluso por lo menos 0,12 g/l. Ella contiene hasta 1,5 g/l, en particular hasta 1,2 g/l, sobre todo hasta 0,8 g/l, o hasta 0,5 g/l, de por lo menos un compuesto de guanidina que tiene por lo menos un grupo nitro. Como alquil-nitroguanidinas se pueden emplear p.ej. metil-nitroguanidina, etil-nitroguanidina, butil-nitroguanidina o/y propil-nitroguanidina. A partir de la nitroguanidina se forma en este caso de manera preferida una aminoguanidina. El por lo menos un grupo nitro (NO_2) del o de los compuesto(s) de guanidina se hace reaccionar en el marco de una reacción redox para formar por lo menos un grupo amino (NH_2). De esta manera, el agente acelerador actúa como agente de oxidación. En la solución de fosfatación conforme al invento, a causa del agente de oxidación fuerte, no debería estar contenido esencialmente nada de nitrito y por lo tanto tampoco deberían formarse en lo esencial gases nitrosos (NO_x) de ningún tipo.

La solución de fosfatación contiene por lo menos 0,001 g/l de peróxido de hidrógeno, de manera especialmente preferida por lo menos 0,003 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,005 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,01 g/l, por lo menos 0,05 g/l, por lo menos 0,1 g/l, por lo menos 0,15 g/l o incluso por lo menos 0,2 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno, en particular en algunas situaciones hasta 0,1 g/l. En los ensayos llevados a cabo se ha recomendado especialmente un contenido de peróxido de hidrógeno situado por ejemplo dentro del orden de magnitud de 0,006 g/l, 0,0075 g/l, 0,009 g/l o 0,011 g/l. Un contenido, en lugar de ello más alto, de este agente acelerador no ha aportado en este caso la mayor parte de las veces ningún mejor resultado. Más bien también su consumo ha aumentado proporcionalmente al contenido de peróxido de hidrógeno. En el caso del procedimiento conforme al invento se llegó a disminuir de una manera significativa el

ES 2 294 498 T3

contenido de este agente acelerador. En el ensayo promedio, el contenido de peróxido de hidrógeno se pudo mantener también durante varios días en el intervalo de 0,01 a 0,4 o incluso en el intervalo de 0,02 a 0,3 g/l, a pesar de la adición discontinua de peróxido de hidrógeno.

- 5 En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a manganeso pueden ser de 0,1 a 10 g/l y/o en cuanto a níquel pueden ser de 0,01 a 1,8 g/l.

Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,2 g/l de manganeso, de manera especialmente preferida por lo menos 0,3 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,4 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,8 g/l, por lo menos 1,5 g/l, por lo menos 3 g/l, o incluso por lo menos 6 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 8 g/l de manganeso, de manera especialmente preferida hasta 6 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 4 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 2,5 g/l, sobre todo hasta 1,5 g/l o hasta 1 g/l. En la mayor parte de los casos ha de añadirse ventajosamente manganeso.

- 15 La relación de zinc a manganeso se puede hacer variar dentro de amplios límites. De manera preferida, también la relación de zinc a manganeso se puede mantener en el intervalo de 1 : 20 a 1 : 0,05, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 0,1, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1 : 4 a 1 : 0,2.

Un cierto contenido de níquel en el baño de fosfatación puede ser ventajoso en particular al ponerlo en contacto con superficies que contienen zinc. Por el contrario, usualmente no es necesario ningún contenido de níquel en el baño de fosfatación en el caso de superficies ricas en aluminio o/y hierro. Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,02 g/l de níquel, de manera especialmente preferida por lo menos 0,04 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,08 g/l o por lo menos 0,15 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,2 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 1 g/l o incluso por lo menos 1,5 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 1,8 g/l de níquel, de manera especialmente preferida hasta 1,6 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 1,3 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 1 g/l, sobre todo hasta 0,75 g/l o hasta 0,5 g/l.

- 20 En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento - en la mayor parte de los casos - los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a Fe^{2+} pueden ser de 0,005 a 1 g/l o/y en cuanto a Fe^{3+} convertido en complejo pueden ser de 0,005 a 0,5 g/l.

En muchos casos, la composición conforme al invento, a causa del contenido de peróxido de hidrógeno, puede tener no más de 0,2 g/l de Fe^{2+} y por lo tanto puede contener p.ej. 0,01, 0,03, 0,06, 0,08, 0,1, 0,14 ó 0,18 g/l. La solución de fosfatación puede contener, junto a esto, en ciertas circunstancias por lo menos 0,01 g/l de Fe^{3+} convertido en complejo, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,02 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,03 g/l o por lo menos 0,05 g/l, particular en algunas situaciones por lo menos 0,08 g/l o incluso por lo menos 0,1 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 0,3 g/l de Fe^{3+} convertido en complejo, de manera especialmente preferida hasta 0,1 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 0,06 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 0,04 g/l. Con frecuencia, unos contenidos dignos de mención de Fe disuelto están presentes en la solución de fosfatación solamente cuando se ponen o se habían puesto en contacto materiales féreos. A pesar de todo, puede ser ventajoso añadir a la composición acuosa Fe^{3+} disuelto en el caso de la fosfatación en particular de materiales no féreos, puesto que entonces se forma un lodo con mejor consistencia, que es más descohesionado y más fácil de separar por lavado. Además, el Fe^{2+} es un buen agente de decapado. Usualmente, en el caso del procedimiento conforme al invento no se trabaja por el lado del hierro, puesto que los contenidos de Fe no son suficientemente altos para esto.

- 45 En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a sodio pueden ser de 0,04 a 20 g/l, en cuanto a potasio pueden ser de 0,025 a 36 g/l y/o en cuanto a amonio pueden ser 0,01 a 50 g/l, siendo de 0,025 a 70 g/l la suma de los contenidos en cuanto a sodio, potasio y amonio.

50 Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,05 g/l de sodio, de manera especialmente preferida por lo menos 0,07 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l o por lo menos 0,15 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,3 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 1 g/l, por lo menos 2 g/l o incluso por lo menos 4 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 15 g/l de sodio, de manera especialmente preferida hasta 10 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 6 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 4 g/l, sobre todo hasta 3 g/l o hasta 2 g/l.

55 Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,05 g/l de potasio, de manera especialmente preferida por lo menos 0,07 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l o por lo menos 0,15 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,3 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 1 g/l, por lo menos 2 g/l o incluso por lo menos 4 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 25 g/l de potasio, de manera especialmente preferida hasta 15 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 8 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 5 g/l, sobre todo hasta 3 g/l o hasta 2 g/l.

- 65 Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,03 g/l de amonio, de manera especialmente preferida por lo menos 0,06 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l o por lo menos 0,15 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,3 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 1 g/l, por lo menos 2 g/l o incluso por lo menos 4 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 35 g/l de amonio, de manera

ES 2 294 498 T3

especialmente preferida hasta 20 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 10 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 6 g/l, sobre todo hasta 3 g/l o hasta 2 g/l.

Es especialmente preferido que la solución de fosfatación tenga un contenido total de sodio, potasio y amonio de por lo menos 0,05 g/l, de manera especialmente preferida de por lo menos 0,1 g/l, de manera muy especialmente preferida de por lo menos 0,2 g/l, o de por lo menos 0,3 g/l, en particular en algunas situaciones de por lo menos 0,5 g/l, de por lo menos 1 g/l, de por lo menos 2 g/l, de por lo menos 4 g/l o incluso de por lo menos 8 g/l. Ella tiene un contenido total de sodio, potasio y amonio de manera preferida de hasta 65 g/l, de manera especialmente preferida de hasta 35 g/l, de manera muy especialmente preferida de hasta 20 g/l, en particular en algunas situaciones de hasta 10 g/l, sobre todo de hasta 6 g/l o de hasta 3 g/l. De manera ventajosa, a la composición acuosa conforme al invento se le añaden sodio, potasio o/y amonio, cuando aparecen unos contenidos elevados de aluminio en la composición. Una adición de sodio o/y potasio es preferida, por motivos de la compatibilidad con medio ambiente, en comparación con la de amonio.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a nitrato pueden ser de manera preferida de 0,1 a 30 g/l, en cuanto a cloruro pueden ser de manera preferida de 0,01 a 0,5 g/l o/y en cuanto a sulfato pueden ser de manera preferida de 0,005 a 5 g/l.

Por una parte, el procedimiento de fosfatación se puede realizar de una manera amplia o totalmente libre de nitrato. Por otra parte, puede ser especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,3 g/l de nitrato, de manera especialmente preferida por lo menos 0,6 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 1 g/l o por lo menos 1,5 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 2 g/l, por lo menos 3 g/l, por lo menos 4 g/l, por lo menos 6 g/l o incluso por lo menos 8 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 22 g/l de nitrato, de manera especialmente preferida hasta 15 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 10 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 8 g/l, sobre todo hasta 6 g/l o hasta 4 g/l.

En algunas situaciones puede ser especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,03 g/l de cloruro, de manera especialmente preferida por lo menos 0,05 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,06 g/l o por lo menos 0,12 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,15 g/l, por lo menos 0,2 g/l, por lo menos 0,25 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 0,35 g/l de cloruro, de manera especialmente preferida hasta 0,25 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 0,2 g/l, en particular en algunas situaciones hasta de 0,15 g/l, sobre todo hasta 0,1 g/l o hasta 0,08 g/l.

Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,01 g/l de sulfato, de manera especialmente preferida por lo menos 0,05 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l o por lo menos 0,15 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,3 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 0,7 g/l, o incluso por lo menos 1 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 3,5 g/l de sulfato, de manera especialmente preferida hasta 2 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 1,5 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 1 g/l, sobre todo hasta 0,5 g/l.

Una adición de nitrato puede ser en este caso ventajosa, con el fin de fosfatar también a superficies ricas en aluminio formando una capa, es decir con una capa de fosfato no demasiado delgada. También la adición p.ej. de sodio, hierro, manganeso, níquel o/y zinc se efectúa de manera preferida por lo menos parcialmente pasando por los nitratos, a causa de su buena solubilidad en agua. Por otra parte, es preferido no añadir al baño de fosfatación nada de cloruro o/ni nada de sulfato. Frecuentemente están presentes ya en el agua ciertos contenidos de cloruro o/y sulfato y pueden ser arrastrados fácilmente a partir de otros tramos del procedimiento.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a aluminio disuelto, incluyendo al aluminio convertido en complejo, pueden ser de manera preferida de 0,002 a 1 g/l.

Puesto que en muchos casos un contenido de aluminio disuelto actúa como veneno para los baños, en estas situaciones puede ser preferido que en particular en el procedimiento de inmersión no estén presentes más de 0,03 g/l de aluminio disuelto en la solución de fosfatación, pudiendo estar disueltos sin embargo, en algunos procedimientos, tal como p.ej. en el procedimiento de proyección, hasta 0,1 g/l de aluminio, y en el procedimiento sin enjuague, tal como p.ej. al aplicar con rodillos, puede estar disuelto incluso hasta aproximadamente 1 g/l de aluminio. Por lo tanto, es con frecuencia ventajoso que aparezcan en la solución de fosfatación no más de 0,8 g/l, 0,5 g/l, 0,3 g/l, 0,1 g/l, 0,08 g/l, 0,06 g/l o no más de 0,04 g/l de aluminio. Es especialmente preferido que los contenidos de aluminio disuelto sean casi de cero o sean de cero, o constituyan solamente unos pequeños contenidos. También es especialmente preferido no añadir intencionadamente nada de aluminio. En el caso de la fosfatación de superficies metálicas de aluminio o que contienen aluminio, puede ser apenas evitable, sin embargo, a causa del efecto de decapado, un cierto contenido de aluminio en el baño de fosfatación. El contenido de aluminio disuelto es limitado sin embargo ventajosamente por medio de la adición, p.ej., de por lo menos un compuesto de metal alcalino o/y de amonio así como de un fluoruro simple, tal como p.ej. mediante ácido fluorhídrico o hidrógeno-fluoruro de amonio. En particular, es preferido precipitar en este caso criolita Na_3AlF_6 y compuestos afines de flúor ricos en aluminio, tales como p.ej. elpasolita, K_2NaAlF_6 , puesto que ellos tienen una solubilidad muy pequeña en agua. Ya unos contenidos algo mayores de aluminio disuelto pueden repercutir perturbadoramente en particular sobre superficies de acero, p.ej. por evitación de la formación de capas, y por lo tanto deberían ser evitados. Alternativamente, se pueden emplear bien asimismo mezclas de por lo

ES 2 294 498 T3

menos un ion adicional, escogido entre por lo menos otro tipo de iones de metales alcalinos o/y iones de amonio, junto a iones de sodio.

El magnesio está contenido en la solución de fosfatación de manera preferida en un contenido de no más que 1 g/l o de no más 0,5 g/l, de manera especialmente preferida de no más de 0,15 g/l. De manera preferida, en el caso de sistemas de fosfatación que contienen fluoruro no se añade nada de calcio.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a cobre pueden ser de 0,002 a 0,05 g/l. De manera preferida, el contenido en cuanto a cobre de la solución de fosfatación es de no más que 0,03 g/l, de manera especialmente preferida de no más que 0,015 g/l, en particular de no más que 0,01 g/l. De manera preferida, se añade cobre, sin embargo, solamente cuando en la solución de fosfatación no se encuentra ningún contenido de níquel o se encuentran pequeños contenidos de níquel. De manera especialmente preferida, sin embargo, no se añade intencionadamente nada de cobre. Unos ciertos contenidos de cobre pueden ser ventajosos en situaciones individuales, en particular en el caso de materiales férreos. Una parte, o el contenido total, de cobalto o respectivamente de cobre puede proceder sin embargo también a partir de impurezas, arrastres de materiales o respectivamente por decapado de superficies metálicas de equipos y respectivamente conducciones tubulares. También los contenidos de cobalto están situados de manera preferida por debajo de 0,05 g/l. Es especialmente preferido no añadir nada de cobalto.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a fluoruro libre, pueden ser de manera preferida de 0,005 a 1 g/l o/y en cuanto a fluoruro total pueden ser de manera preferida de 0,005 a 6 g/l. El fluoruro libre aparece en la solución del baño en forma de F, mientras que el fluoruro total puede comprender adicionalmente también ciertos contenidos de HF y de todos los fluoruros complejos.

Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,01 g/l de fluoruro libre, de manera especialmente preferida por lo menos 0,05 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,01 g/l o por lo menos 0,03 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,05 g/l, por lo menos 0,08 g/l, por lo menos 0,1 g/l, por lo menos 0,14 g/l o incluso por lo menos 0,18 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 0,8 g/l de fluoruro libre, de manera especialmente preferida hasta 0,6 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 0,4 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 0,3 g/l o hasta 0,25 g/l.

Es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,01 g/l de fluoruro total, de manera especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,3 g/l o por lo menos 0,6 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,9 g/l, por lo menos 0,5 g/l, por lo menos 0,8 g/l, por lo menos 1 g/l o incluso por lo menos 1,2 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 5 g/l de fluoruro total, de manera especialmente preferida hasta 4 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 3 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 2,5 g/l o hasta 2 g/l.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a fluoruro complejo pueden ser en total de 0,005 a 5 g/l - en particular de MeF_x o/y MeF_6 , habiéndose de tener en cuenta que x, en el caso de MeF_x , puede adoptar fundamentalmente todos los valores comprendidos entre 1 y 6, calculados como $\text{MeF}_6 - \text{de Me} = \text{B, Si, Ti, Hf o/y Zr}$. Los fluoruros complejos de Ti, Hf y Zr pueden actuar en el caso de contenidos más altos como venenos de los baños, puesto que ellos pueden pasivar prematuramente a la superficie. Por lo tanto, es preferido que la suma de los fluoruros complejos de Ti, Hf y Zr no sea mayor que 0,8 g/l, de manera especialmente preferida no sea mayor que 0,5 g/l, de manera muy especialmente preferida no sea mayor que 0,3 g/l, en particular no sea mayor que 0,15 g/l. Por lo tanto, se prefiere que estén presentes en el baño de fosfatación en una cantidad mayor solamente fluoruros complejos de B o/y Si. Parcialmente solo los fluoruros complejos de B o Si están presentes en una mayor cantidad en el baño de fosfatación, pudiendo ser ventajoso utilizar ambos tipos uno junto a otro, puesto que ellos pueden comportarse de una manera ligeramente diversa. La adición de un fluoruro complejo es ventajosa en particular en el caso del revestimiento de superficies que contienen zinc, puesto que la tendencia a la formación de motas (manchas blancas perturbadoras) puede ser reprimida con ello con éxito, en particular cuando se añaden por lo menos 0,5 g/l de un fluoruro complejo. Con el fin de evitar las motas, es favorable en particular una adición de silicofluoruro. Los fluoruros complejos de boro y silicio tienen además de esto la ventaja de que ellos desarrollan un efecto de tampón en relación con el fluoruro libre, de modo que con un contenido apropiado de tales fluoruros complejos es posible una elevación durante un breve período de tiempo de la proporción de objetos que contienen aluminio, tal como p.ej. de una carrocería rica en aluminio entre carrocerías zincadas, mediante una formación acrecentada de fluoruro libre, sin que el baño tenga que ser adaptado en cada caso individual a este consumo modificado.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a silicofluoruro, calculados como SiF_6 , pueden ser de 0,005 a 4,5 g/l o/y en cuanto a borofluoruro, calculados como BF_4 , pueden ser de 0,005 a 4,5 g/l. Es preferido que los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a fluoruros complejos de B y Si en total, siempre y cuando que se añada un fluoruro complejo, estén en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,1 a 4,5 g/l, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0,2 a 4 g/l, en particular en el intervalo de 0,3 a 3,5 g/l. Un contenido total de tales fluoruros complejos puede estar situado entonces por ejemplo en 0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,4, 2,8 o 3,2 g/l.

Siempre y cuando que se añada un fluoruro complejo, es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,01 g/l de silicofluoruro, de manera especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,2 g/l, o por lo menos 0,3 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,4 g/l, por lo menos 0,6 g/l, por lo menos 0,8 g/l, por lo menos 1 g/l o incluso por lo menos 1,2 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 4 g/l de silicofluoruro, de manera preferida hasta 3 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 2,5 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 2,2 g/l o hasta 2 g/l, siempre y cuando que se añada un fluoruro complejo.

Siempre y cuando que se añada un fluoruro complejo, es especialmente preferido que la solución de fosfatación contenga por lo menos 0,01 g/l de borofluoruro, de manera especialmente preferida por lo menos 0,1 g/l, de manera muy especialmente preferida por lo menos 0,2 g/l o por lo menos 0,3 g/l, en particular en algunas situaciones por lo menos 0,4 g/l, por lo menos 0,6 g/l, por lo menos 0,8 g/l, por lo menos 1 g/l o incluso por lo menos 1,2 g/l. Ella contiene de manera preferida hasta 4 g/l de borofluoruro, de manera especialmente preferida hasta 3 g/l, de manera muy especialmente preferida hasta 2,5 g/l, en particular en algunas situaciones hasta 2,2 g/l o hasta 2 g/l, siempre y cuando que se añada un fluoruro complejo.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a titanio pueden ser de 0,01 a 2 g/l o/y en cuanto a zirconio pueden ser de 0,01 a 2 g/l. De manera especialmente preferida, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a titanio son de no más que 1,5 g/l, de manera muy especialmente preferida de no más de 1 g/l, sobre todo de no más que 0,5 g/l, de no más que 0,3 o incluso de no más que 0,1 g/l. De manera muy especialmente preferida, los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a zirconio son de no más que 1,5 g/l, de manera muy especialmente preferida de no más que 1 g/l, sobre todo de no más que 0,5 g/l, de no más que 0,3 g/l o incluso de no más que 0,1 g/l. Los contenidos de titanio o/y zirconio, en el caso del empleo, p.ej., de un sistema de activación que contiene titanio o respectivamente de una solución de enjuague posterior que contiene zirconio, pueden ser arrastrados a través de los líquidos o respectivamente de las pendientes y de otros dispositivos.

Las soluciones de fosfatación conformes al invento están en este caso de manera preferida ampliamente libres o libres de agentes inhibidores del decapado, tales como p.ej. di-n-butil-tiourea, ampliamente libres o libres de sustancias lubricantes o/y muestran un contenido total de agentes tensioactivos de menos que 1 g/l, puesto que estas sustancias pueden perjudicar a la formación de la capa de fosfato o respectivamente pueden producir una espuma. Ellas están en muchos casos ampliamente libres o libres de cationes, tales como p.ej. los de antimonio, arsénico, cadmio, cromo o/y estaño. Puede haber ciertamente casos especiales, en los que se recomiende ventajosamente una adición de polímeros orgánicos, pero a pesar de todo las soluciones de fosfatación conformes al invento no han de tener usualmente ningún contenido de polímeros orgánicos de más que 0,8 g/l, inclusive los contenidos arrastrados de agente(s) tensioactivo(s) o/y aceite(s).

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, la solución de fosfatación pueden tener un cierto contenido de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua, tal como p.ej. por lo menos un polielectrólito o/y por lo menos un poliéter, tal como por ejemplo de por lo menos un polisacárido. Estos polímeros pueden ayudar a estructurar el lodo para que sea todavía algo más blando y más fácilmente eliminable. Su contenido es, de manera preferida, de 0,001 a 0,5 g/l, en particular de 0,003 a 0,2 g/l. Mediante el empleo de la combinación de agentes aceleradores conforme al invento, ciertamente no se disminuye usualmente la cantidad de lodo, pero la consistencia del lodo y su aptitud para ser eliminado se mejoran manifiestamente en comparación con los sistemas de fosfatación que tienen solamente uno de los agentes aceleradores nitroguanidina o respectivamente peróxido de hidrógeno. Además, la fosfatación, en el caso de procedimiento conforme al invento, discurre de una manera más rápida que con una aceleración solamente con peróxido de hidrógeno.

En el caso del procedimiento conforme al invento, la consistencia del lodo precipitado en particular en el baño de fosfatación, es más favorable que en el caso de la utilización solamente del agente acelerador peróxido de hidrógeno en la solución de fosfatación. Mediante la utilización de la combinación de agentes aceleradores compuesto(s) de guanidina y peróxido de hidrógeno, se forman cristales de fosfato de menor tamaño que con solamente peróxido de hidrógeno, por lo que la longitud media de las aristas de los cristales de fosfato es en la mayor parte de los casos menor que 10 μm . Los cristales se presentan en un montón descohesionado de finos cristallitos y, por lo tanto, se pueden eliminar con facilidad desde el recipiente para el baño y desde las conducciones. Manifiestamente, en este caso puede repercutir positivamente además un efecto de pasivación del o de los compuesto(s) de guanidina. El lodo tenía, en el caso de los ensayos realizados, aproximadamente la misma consistencia que la combinación de compuesto(s) de guanidina - peróxido de hidrógeno - un nitrato/nitrato.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, la solución de fosfatación puede contener

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- de 0,025 a 70 g/l de sodio, potasio y amonio juntos,

ES 2 294 498 T3

- eventualmente de 0,01 a 2 g/l de titanio o/y de 0,01 a 2 g/l de zirconio,
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- 5 - de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total,
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- 10 - eventualmente de 0,005 a 4,5 g/l de silicofluoruro o/y de 0,005 a 4,5 g/l de borofluoruro,
- de 0,03 a 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- 15 - de 0,001 a 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- 20 - eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato,
- eventualmente de 0,001 a 0,5 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.
- 25

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, la solución de fosfatación puede contener

- de 0,2 a 6 g/l de zinc,
- 30 - eventualmente de 0,1 a 5 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,6 g/l de níquel,
- de 0,025 a 40 g/l de sodio, potasio y amonio juntos,
- 35 - eventualmente de 0,01 a 2 g/l de titanio o/y de 0,01 a 2 g/l de zirconio,
- de 5 a 45 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- 40 - de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- de 0,005 a 5 g/l de fluoruro total,
- eventualmente de 0,005 a 4 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- 45 - eventualmente de 0,005 a 3,6 g/l de silicofluoruro o/y de 0,005 a 3,6 g/l de borofluoruro,
- de 0,03 a 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- 50 - de 0,001 a 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- de 0,1 a 20 g/l de nitrato,
- 55 - eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 3 g/l de sulfato,
- eventualmente de 0,002 a 0,4 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.
- 60

Para la determinación del Ácido Libre, se mezclan con KCl hasta la saturación, 10 ml de la solución de fosfatación, sin ninguna dilución, con el fin de desplazar la disociación del fluoruro complejo, y mediante utilización de amarillo de dimetilo como indicador, se valora con NaOH 0,1 M hasta el viraje de rojo a amarillo. La cantidad consumida de NaOH 0,1 M en ml proporciona el valor del Ácido Libre (AL-KCl) en puntos. Sin embargo, cuando en la solución de fosfatación no está contenido ningún fluoruro complejo, el Ácido Libre se valora con NaOH en 100 ml de agua totalmente desalinizada, frente a amarillo de dimetilo como indicador, hasta el viraje de rojo a amarillo. La cantidad consumida de NaOH 0,1 M en ml proporciona el valor del Ácido Libre (AL) en puntos.

65

ES 2 294 498 T3

Para la determinación del contenido total en cuanto a iones de fosfato se diluyen 10 ml de la solución de fosfatación con 200 ml de agua totalmente desalinizada, y mediando utilización de verde de bromocresol como indicador, se valora con NaOH 0,1 M hasta el viraje de amarillo a turquesa. A continuación de esta valoración, después de la adición de 20 ml de una solución neutra al 30% de oxalato de potasio, se valora con NaOH 0,1 M frente a fenolftaleína como
5 indicador hasta el viraje de azul a violeta. El consumo de NaOH 0,1 M en ml, entre el viraje con verde de bromocresol y el viraje con fenolftaleína, corresponde al Ácido Total de acuerdo con Fischer (ATF) en puntos. Cuando este valor se multiplica por 0,71, se establece el contenido total de iones de fosfato en cuanto a P_2O_5 , o respectivamente en cuanto a PO_4 cuando se multiplica por 0,969 (véase W. Rausch: "La fosfatación de metales", editorial Eugen G. Leuze 1988, páginas 300 y siguientes).

El denominado valor de S se establece por división del valor del Ácido Libre KCl - o respectivamente, sin la presencia de un fluoruro complejo en la solución de fosfatación - del valor del Ácido Libre por el valor de Ácido Total de acuerdo con Fischer.

El Ácido Total diluido ($AT_{diluido}$) es la suma de los cationes divalentes contenidos así como de los ácidos fosfóricos libres y combinados (estos últimos son fosfatos). Éste se determina por medio del consumo de una solución 0,1 molar de hidróxido de sodio mediando utilización del indicador fenolftaleína en presencia de 10 ml de una solución de fosfatación diluida con 200 ml de agua totalmente desalinizada. Este consumo de NaOH 0,1 M en ml corresponde al
20 número de puntos del Ácido Total.

En el caso del procedimiento conforme al invento, el contenido del Ácido Libre KCl - y respectivamente, sin la presencia de un fluoruro complejo en la solución de fosfatación, del Ácido Libre - puede estar de manera preferida en el intervalo de 0,3 a 6 puntos, el contenido del Ácido Total diluido puede estar de manera preferida en el intervalo de 8 a 70 puntos o/y el contenido del Ácido Total de Fischer puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 4 a 50 puntos. De manera preferida, el intervalo del Ácido Libre KCl está situado en 0,4 a 5,5 puntos, en particular en 0,6 a 5 puntos. De manera preferida, el intervalo del Ácido Total diluido está situado en 12 a 50 puntos, en particular en 18 a 44 puntos. De manera preferida, el intervalo del Ácido Total de Fischer está situado en 7 a 42 puntos, en particular
30 en 10 a 30 puntos. El valor de S como la relación del número de los puntos del Ácido Libre KCl - o respectivamente del Ácido Libre - al número de puntos del Ácido Total de Fischer, está situado de manera preferida en el intervalo de 0,01 a 0,40, en particular en el intervalo de 0,03 a 0,35, sobre todo en el intervalo de 0,05 a 0,30.

En el caso del procedimiento de revestimiento conforme al invento, el valor del pH en la solución de fosfatación puede estar situado en el intervalo de 1 a 4, de manera preferida en el intervalo de 2,2 a 3,6, de manera especialmente preferida en el intervalo de 2,8 a 3,3.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, las superficies metálicas pueden ser fosfatadas a una temperatura situada en el intervalo de 30 a 75°C, en particular de 35 a 60°C, de manera especialmente preferida
40 en hasta 55°C o en hasta 50°C o en hasta 48°C.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, las superficies metálicas - en particular en el caso del procedimiento de inmersión o/y de proyección - se pueden poner en contacto con la solución de fosfatación de manera preferida en el intervalo de 0,1 a 8 minutos, en particular durante 0,2 a 5 minutos. Al aplicar con rodillos o/y al aplicar por proyección junto a la cinta transportadora, el tiempo de la puesta en contacto se puede disminuir hasta fracciones de un segundo.

La solución de fosfatación conforme al invento es apropiada para las más diferentes superficies metálicas, pero en particular también para materiales féreos en el procedimiento de inmersión. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que el procedimiento conforme al invento es también especialmente bien apropiado para la fosfatación para una mezcla de objetos de diferentes materiales metálicos, seleccionados en particular entre aluminio, aleación(es) de aluminio, acero/aceros acero zincado/aceros zincados y aleación(es) de zinc. Este procedimiento es especialmente bien apropiado también para un gran caudal de paso de superficies ricas en aluminio.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, las superficies metálicas, antes de la fosfatación, pueden ser limpiadas, decapadas o/y activadas, eventualmente en cada caso con por lo menos una etapa de enjuague subsiguiente. De manera preferida, la última etapa de enjuague, después de la fosfatación y eventualmente después del enjuague posterior, es una fase de enjuague con agua totalmente desalinizada.

En el caso del procedimiento de fosfatación conforme al invento, las superficies metálicas fosfatadas pueden a continuación ser enjuagadas, enjuagadas posteriormente solo con una solución de enjuague posterior, secadas o/y revestidas en cada caso con por lo menos un barniz, un revestimiento del tipo de un barniz, un pegamento o/y una lámina. La solución de enjuague posterior, dependiendo del perfil de los requisitos, puede estar compuesta de una manera muy distinta. Las composiciones son conocidas fundamentalmente para un experto en la especialidad.

El invento se refiere también a una solución acuosa, ácida, de fosfatación que se compone en lo esencial

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,

ES 2 294 498 T3

- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- 5 - de sodio, potasio o/y aluminio, siendo de 0,025 a 70 g/l la suma de sodio, potasio y amonio
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- 10 - por lo menos de 0,03 y hasta 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina
- por lo menos de 0,001 y hasta 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- 15 - eventualmente de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato,
- 20 - eventualmente de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- eventualmente de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de fluoruro complejo.

25 La solución acuosa, ácida, conforme al invento puede tener también un contenido

- de 0,005 a 5 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- 30 - de 0,005 a 4,5 g/l de silicofluoruro,
- de 0,005 a 4,5 g/l de borofluoruro,
- de 0,01 a 2 g/l de titanio
- 35 - de 0,01 a 2 g/l de zirconio o/y
- de 0,001 a 0,5 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.

40 De manera preferida, el contenido de níquel no es mayor que 1,5 g/l.

45 La solución acuosa, ácida, conforme al invento puede ser, por una parte, una solución de fosfatación que se emplea como baño de fosfatación, y por otra parte, eventualmente también puede ser el correspondiente concentrado o respectivamente la correspondiente solución de complemento, con el fin de formular una solución de fosfatación mediando dilución, o respectivamente mantener con la solución de complemento en el deseado nivel de concentraciones en lo que se refiere a los componentes esenciales.

50 El invento se refiere, además de esto, también a un objeto metálico con una capa de fosfato, que se había producido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

55 Los objetos revestidos conformes al invento se pueden utilizar por ejemplo en la construcción de vehículos, en particular en la fabricación en serie de automóviles, para la producción de componentes o partes de carrocerías y respectivamente de elementos previamente montados en la industria de los vehículos o de la aeronáutica, en la industria de la construcción, en la industria del mobiliario, para la producción de aparatos e instalaciones, en particular de aparatos domésticos, aparatos de medición, disposiciones de control, disposiciones de ensayo, elementos de construcción, revestimientos, así como piezas pequeñas.

60 Era sorprendente el hecho de que con una concentración manifiestamente disminuida de adiciones de por lo menos un compuesto de guanidina, tal como nitroguanidina, se consiguieron unos resultados en el mismo orden de magnitud que con sistemas acelerados solamente con nitroguanidina, pero los consumos de agentes aceleradores se pudieron disminuir parcialmente en hasta un 30% y la compatibilidad con el medio ambiente se pudo mejorar todavía más, puesto que se pudieron disminuir manifiestamente los contenidos de amonio, de compuestos de guanidina, de nitrato y de nitrito, y por consiguiente la carga con nitrógeno de las aguas residuales.

65 En el caso de un sistema de fosfatación acelerado solamente con nitroguanidina y eventualmente con un nitrato, se determina, estando cerradas las capas y con una buena formación de las capas, con frecuencia un peso de las capas de 2,5 a 3,5 g/m², con lo cual aparece un consumo comparativamente más alto. Con el procedimiento conforme al

invento se ha conseguido, sin embargo, estructurar unas capas de fosfato que, en el caso de una longitud media de las aristas de los cristales de fosfato que está situada en el orden de magnitud de menos que $10\ \mu\text{m}$, tienen en la mayor parte de los casos un peso de las capas situado por regla general en el orden de magnitud de aproximadamente 2 a $2,5\ \text{g/m}^2$ o respectivamente en el caso de una longitud media de las aristas de los cristales de fosfato situada en el orden de magnitud de aproximadamente $6\ \mu\text{m}$, con frecuencia un peso de las capas situado en el orden de magnitud de aproximadamente $1,5$ a $2\ \text{g/m}^2$, en particular también sobre acero. En este caso no han disminuido ni la calidad de la estabilidad frente a la corrosión ni la adhesión a barnices. Cuanto más finos sean los granos de los que está estructurada la capa de fosfato, tanto más delgada se puede estructurar la capa de fosfato. Esta capa de fosfato especialmente delgada puede ser estructurada de una manera más barata, tiene una adhesión elevada a los barnices y al conformar tiene una flexibilidad elevada. Por lo tanto, unas capas de fosfato con una longitud media de aristas de los cristales de fosfato situada en el orden de magnitud de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$ en el caso de un peso de las capas situado en el orden de magnitud de aproximadamente $1,5\ \text{g/m}^2$ pueden ser consideradas de un modo aproximado como un óptimo.

Era sorprendente además el hecho de que, sin mermas de la calidad del procedimiento ni de la calidad de las capas, la fosfatación se pudiera llevar a cabo a unas temperaturas más bajas en 3 a 25°C que en el caso usual y, por consiguiente, de una manera más barata. En vez de la temperatura típica de fosfatación situada en el intervalo de aproximadamente 48 a 65°C en el caso de soluciones convencionales de fosfatación, se puede trabajar aquí conforme al invento bien o incluso muy bien en el intervalo de 30 a 65°C , en particular en el intervalo de 35 a 55°C . Cuanto más baja esté situada la temperatura, tanto más pequeña se puede mantener la acidez del baño, en particular el valor de S como relación del Ácido Libre o del Ácido Libre KCl al Ácido Total de Fischer.

Ejemplos y ejemplos comparativos

El objeto del invento es explicado con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización.

Como fundamento de los Ejemplos se presentan los sustratos y respectivamente las etapas de procedimiento que se exponen a continuación.

Las chapas de ensayo se componían de una mezcla de chapas, en cada caso en la relación de $1 : 1 : 1 : 1$,

- A) de una aleación de aluminio $\text{AlMg}_{0,4}\text{Si}_{1,2}$ correspondientemente a AA8016
- B) de una chapa de acero recocida continuamente y laminada en frío a base del acero sin alear DC04B,
- C) de una chapa fina zincada electrolíticamente por ambas caras, de calidad automovilística, en la calidad DX54 DZ100
- D) de una chapa laminada posteriormente y zincado al fuego, a base de un acero no aleado blando en la calidad DX53 con una aplicación de zinc de por lo menos $100\ \text{g/m}^2$,

cada vez con un grosor de aproximadamente $0,75\ \text{mm}$. El área de superficie de cada una de las chapas individuales, de las cuales se emplearon por lo menos 3 en cada caso por composición, por tipo de chapa y por ensayo, fue de $400\ \text{cm}^2$, medida por ambas caras.

1. Las superficies de los sustratos se limpiaron a 58 hasta 60°C durante 5 minutos en una solución acuosa al 2% de un agente limpiador débilmente alcalino, y al mismo tiempo se desengrasaron a fondo.

2. Siguió un enjuague con agua corriente a lo largo de 0,5 minutos a la temperatura ambiente.

3. Luego las superficies fueron activadas por inmersión en un agente de activación que contenía fosfato de titanio durante 0,5 minutos a la temperatura ambiente.

4. Después de esto, las superficies se fosfataron durante 3 minutos a 53 o respectivamente 45°C mediante inmersión en la solución de fosfatación. La temperatura de fosfatación se había determinado ya en experimentos previos.

5. A continuación se enjuagó primeramente con agua corriente, luego se enjuagó posteriormente con una solución acuosa que contenía fluoruro de zirconio y finalmente se enjuagó con agua totalmente desalinizada.

6. Luego los sustratos revestidos se secaron en un horno de desecación a 80°C durante 10 minutos. En este estado se determinó el peso de las capas.

7. Finalmente, las chapas de ensayo secas fueron provistas de un barniz para inmersión catódica y fueron revestidas con las otras capas de una estructura de barniz que es usual para carrocerías en la industria del automóvil.

ES 2 294 498 T3

Las composiciones en las respectivas soluciones de fosfatación se señalan en la Tabla 1:

TABLA 1

Composición de las soluciones de fosfatación en g/l y respectivamente con datos acerca de la acidez en puntos

Ejemplos	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16
Contenidos en g/l																
Zn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,8	0,8	-	-
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO ₄	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO ₃	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SiF ₆	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-
F libre	-	-	-	-	-	-	-	0,045	0,2	-	0,2	-	0,2	-	0,2	-
F total	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,8	-	1,8	-	1,8	-	1,8	-
Nitroguanidina	0,8	0,2	-	-	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H ₂ O ₂	-	-	0,025	0,008	-	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
FS o FS-KCl	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
AT diluido	22,3	22	22,5	22,4	22,8	22,5	22,5	27,5	27,8	21,8	27,6	21,5	27,9	21,3	27,4	21,8
ATF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
Valor de S	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Temperatura °C	53	53	53	53	53	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Longitud de aristas *)	6	15	12	20	35	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Peso de las capas en g/m ² sobre :																
Acero	2,8	*	1,7	*	*	1,8	2,3	2,0	1,9	2,2	2,0	1,9	2,1	2,2	2,0	2,1
Acero zincado elec.	3	5	3,2	4,6	4,7	2,8	3,3	3,5	3,6	3,3	3,5	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
Acero zincado al fuego	1,9	3	2,8	3,5	3,1	3,1	3,6	2,8	2,9	2,5	2,7	2,6	2,8	2,9	2,7	2,6
Aleación de aluminio	-	-	-	-	-	-	-	0,5*	2,9	-	3,2	-	3,1	-	3,2	-

* Ninguna capa de fosfato cerrada

*) longitud media de las aristas de los cristales de fosfato bajo un REM en µm

Ejemplos Contenidos en g/l	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33
Zn	1,8	2,5	4,5	9,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Ni	0,8	1,0	1,2	1,5	-	-	0,2	0,5	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	1,0	1,2	1,5	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	2,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
PO ₄	17,4	17,4	25,0	40,0	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO ₃	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SiF ₆	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	-	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
BF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,5	0,5	-	-	-	-
F libre	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
F total	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
Nitroguanidina	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,1	0,25	0,4	0,25
H ₂ O ₂	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,025
Temperatura °C	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Longitud de aristas *)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	6	4	6

Puesto que ni los Ejemplos comparativos ni respectivamente los Ejemplos 1 a 7 tenían ningún contenido de fluoruro, ni de fluoruro complejo, no se pudieron depositar capas de fosfato visibles sobre aleaciones de aluminio. Por lo tanto, tampoco se pudo determinar ningún peso de las capas. En todos los demás ensayos se formaron capas de fosfato bien cerradas. El período de tiempo mínimo de fosfatación, que es necesario con el fin de formar precisamente una
 5 capa de fosfato cerrada, fue, en los Ejemplos comparativos VB1, de 2 minutos, en los VB2 y VB3, de 2,5 a 3 minutos, en el VB4, de 4 a 5 minutos, y en el VB5 de aproximadamente 15 minutos, sobre superficies de acero. Sin embargo, en todos los Ejemplos conformes al invento éste período fue por regla general de 1,5 a 2 minutos sobre superficies de acero. Por lo tanto, pudo ser disminuido de una manera significativa. Por el contrario, el período de tiempo mínimo de fosfatación en el caso de aluminio es generalmente algo más bajo, y en el caso de superficies ricas en zinc es mani-
 10 fiestamente más bajo. La longitud media de las aristas de los cristales de fosfato sobre superficies de acero se estimó aproximadamente en 20 a 50 cristales en fotografías tomadas en un microscopio electrónico de barrido (REM).

En los Ejemplos comparativos 1 a 5, se formaba sobre superficies de acero una capa de fosfato cerrada solamente cuando estaba presente una suficiente cantidad de un agente acelerador. El contenido de nitroguanidina y respectiva-
 15 mente de peróxido de hidrógeno había sido suficiente solamente en los Ejemplos comparativos 1 y 3 para la formación de una capa de fosfato cerrada.

En el caso de los Ejemplos comparativos 1 a 5 era sin embargo posible formar una capa de fosfato cerrada sobre superficies ricas en hierro, tales como p.ej. superficies de acero, solamente cuando se escogió una concentración especialmente alta de un agente acelerador. Cuando, sin embargo, como agente acelerador estaban presentes tanto nitroguanidina como también peróxido de hidrógeno, entonces unos contenidos manifiestamente menores de agentes aceleradores, también en la suma de estos agentes aceleradores, ya fueron suficientes para una buena formación de las capas. Los Ejemplos 8 y siguientes, conformes al invento, demuestran que entonces ya solamente 0,008 g/l de peróxido de hidrógeno en combinación con 0,25 g/l de nitroguanidina eran suficientes para obtener unos buenos resultados. Por
 20 lo tanto, en el caso de esta combinación de agentes aceleradores se pudo disminuir la cantidad añadida de agentes aceleradores y el procedimiento se pudo realizar de un modo más barato, toda vez que la nitroguanidina es el más caro componente de los materiales en bruto de la solución de fosfatación.

Las adiciones y respectivamente los contenidos de sodio, potasio y amonio se establecieron, por una parte, a partir
 30 de las impurezas, en particular, del agua y, por otra parte, a partir del ajuste del Ácido Libre o respectivamente del valor de S, utilizándose en caso necesario una solución de hidróxido de sodio o/y una solución de amoniaco. En estos casos se ajustaron unos contenidos de sodio hasta de 3,6 g/l, unos contenidos de potasio hasta de 0,05 g/l y respectivamente unos contenidos de amonio hasta de 3,0 g/l.

Tampoco se añadió intencionadamente nada de aluminio, nada de calcio, nada de magnesio ni nada de hierro. Los contenidos de tales elementos en la solución de fosfatación se establecieron como consecuencia de impurezas trazas del agua y de las adiciones y como consecuencia del efecto de decapado sobre las superficies de las chapas. Para el aluminio disuelto en la solución de fosfatación se estableció, en cada caso dependiendo de la muestra, un contenido situado en el intervalo de unos pocos mg/l. En tales casos no apareció ningún trastorno de la fosfatación. Se
 40 estableció un contenido mínimo de la solución de fosfatación en cuanto a iones disueltos de hierro-II solamente a causa de la composición de la solución de fosfatación, puesto que el peróxido de hidrógeno conducía a una precipitación inmediata del hierro disuelto. A la solución de fosfatación se le añadió como agente acelerador nitroguanidina con un contenido de 0,1 a 0,5 g/l y peróxido de hidrógeno en el intervalo de 0,005 a 0,05 g/l. Puesto que el peróxido de hidrógeno se consumía con rapidez, el peróxido de hidrógeno se reponía de una manera discontinua. Los fluoruros y
 45 respectivamente los fosfatos de Al, Fe, Zn y eventualmente de otros cationes se encontraban en el denominado "lodo". Estos productos de precipitación no se depositaban sin embargo prácticamente sobre las superficies de las chapas.

En los casos de los baños de fosfatación conformes al invento, el lodo, a causa de su consistencia más descohesio-
 50 nada, finamente cristalina, se pudo retirar con facilidad, sin chorros a presión y sin ninguna acción mecánica, desde las paredes del recipiente y de las conducciones.

Una buena calidad del revestimiento se conservó dentro de amplios intervalos en los casos de estos ensayos, a pesar de una manifiesta variación de la composición química de la solución de fosfatación. Por consiguiente, las soluciones de fosfatación conformes al invento ofrecieron una posibilidad adicional, con un modo sencillo, seguro, robusto,
 55 bueno, barato y rápido, de revestir también una mezcla de metales, que tenga pequeñas o incluso altas proporciones de superficies con un contenido de aluminio.

Las capas de fosfato de los Ejemplos conformes al invento eran finamente cristalinas y cerradas. Su estabilidad frente a la corrosión y su resistencia de adhesión correspondían a típicos patrones de calidad de similares capas de fosfato de zinc.

Las investigaciones llevadas a cabo en las chapas de acero barnizadas condujeron a los siguientes resultados.

ES 2 294 498 T3

TABLA 2

Resultados de las investigaciones de protección contra la corrosión y de adhesión a barnices sobre chapas de acero barnizadas (de acuerdo con el ensayo de agua de exudación y clima constante durante 240 h de acuerdo con la norma DIN 50017 KK)*

	Corrosión tras de 12 meses de libre envejecimiento a la intemperie según VDA 621-414	Corrosión tras de 10 rondas de ensayo alternativo de proyección salina y agua de condensación según VDA 621-415	Adhesión a barnices tras de 10 rondas de ensayo de golpeo con grava según la norma DIN 55996-1	Adhesión a barnices: daños en el ensayo de corte en rejilla según la norma DIN EN ISO 2409	
	Infiltración	Infiltración	Desconchamientos del barniz	Nota de los desconchamientos	
	mm	mm	Nota	Comienzo	Ensayo KK*
VB 1	U < 1	U 1,5	1,0	Gt 0	Gt 1
VB 2	U 3	U 3,5	2,0	Gt 1	Gt 2
VB 3	U < 1	U 1,0	1,0	Gt 0	Gt 1
VB 4	U 3	U 2,5	2,0	Gt 1	Gt 2
VB 5	U 4	U 5,0	3,0	Gt 2	Gt 4
B 9	U < 1	U 1,0	0,5	Gt 0	Gt 1
B 10	U < 1	U 1,0	1,0	Gt 0	Gt 1
B 12	U 2	U 2,5	2,0	Gt 1	Gt1
B 22	U 1	U 2,0	2,0	Gt 0	Gt 1

En estos casos se pueden considerar como suficientemente buenos unos valores de la infiltración hasta de U 2 mm en el ensayo de libre envejecimiento a la intemperie o respectivamente hasta de U 2,0 mm y hasta la nota 2 en el ensayo de golpeo con grava, hasta de 10% en el ensayo de desconchamientos del barniz y hasta de Gt1 en el caso de la calificación por el ensayo de corte en rejilla. Las notas de la adhesión a barnices pueden variar entre 0 y 5, siendo 0 la mejor nota.

Las capas de fosfato producidas conformes al invento tienen - en particular sobre superficies de acero - un aspecto más uniforme y más bonito que el de las producidas en los Ejemplos comparativos. Unas fotografías en un microscopio electrónico de barrido demostraron que los cristales de fosfato tenían unas longitudes medias de aristas situadas en la región por debajo de 15 μm y parcialmente incluso no mayores que 8 μm . Por debajo de 8 μm , los cristales de fosfato se presentaban en lo esencial en vista isométrica como esencialmente en forma de placas. En estos casos se escogieron unas fotografías en microscopio electrónico de barrido con observación vertical o inclinada de las superficies fosfata-das de acero. Normalmente, en particular las superficies de acero proporcionan más bien problemas en cuanto a la cali-dad de la fosfatación. También sobre superficies de acero, a causa de la combinación de agentes aceleradores nitroguanidina y peróxido de hidrógeno, a pesar de la adición más ahorrativa de agentes aceleradores, se encontró una mejoría adicional en lo que se refiere a la uniformidad y al mejorado carácter de grano fino de la capa de fosfato, en compara-ción con sistemas acelerados solamente con peróxido de hidrógeno o con sistemas acelerados solamente con nitroguanidina, pudiendo contener los sistemas comparativos también un nitrato. Se encontró que el sistema con la combina-ción de agentes aceleradores conformes al invento se puede hacer funcionar asombrosamente de un modo más robusto que los sistemas de fosfatación que trabajan solamente con peróxido de hidrógeno o solamente con nitroguanidina.

En los ensayos con sistemas de fosfatación acelerados con peróxido de hidrógeno, conformes al invento, se pudo mantener de un modo seguro una longitud media de las aristas de los cristales de fosfato de menos que 10 μm .

Además de ello, era asombroso el hecho de que la temperatura de fosfatación optimizada en el procedimiento de inmersión se pudiera disminuir en aproximadamente 8 a 10°C con respecto a los sistemas de fosfatación que trabajan solamente con peróxido de hidrógeno o solamente con nitroguanidina, sin que apareciese ninguna merma de calidad en la manipulación de los sistemas y de los revestimientos. Por lo tanto, debería ser posible sin problemas utilizar esta combinación de agentes aceleradores a unas temperaturas situadas en el intervalo de 40 a 60°C en el procedimiento de inmersión o/y de proyección, pero también en el procedimiento de aplicación con rodillos. Usualmente, para sistemas de fosfatación que trabajan solamente con peróxido de hidrógeno o solamente con nitroguanidina, se necesitan unas temperaturas situadas en la región por encima de 80°C, puesto que en caso contrario las capas de fosfato no pueden ser estructuradas de un modo suficientemente cerrado. También la disminución de las temperaturas conducía a un ahorro perceptible de los costos.

ES 2 294 498 T3

Con un período de tiempo de inmersión hasta de 3 minutos, todos los substratos investigados se pudieron revestir bien con una capa de fosfato de grano fino y cerrada. El procedimiento se mostró en este contexto como extraordinariamente robusto, puesto que unas proporciones fuertemente variables de uno u otro de los tipos de chapa no plantean ningún tipo de problemas. Además, la temperatura de la solución de fosfatación pudo ser disminuida.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento o para el tratamiento previo de superficies de objetos metálicos con una solución acuosa, ácida, que contiene zinc y fosfato, **caracterizado** porque la solución de fosfatación se compone en lo esencial

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- de sodio, potasio o/y amonio, siendo de 0,025 a 70 g/l la suma de sodio, potasio y amonio,
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- por lo menos de 0,03 y hasta 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina
- por lo menos de 0,001 y hasta 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- eventualmente de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato,
- eventualmente de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- eventualmente de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de fluoruro complejo,

y tiene una temperatura de menos que 80°C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a Fe^{2+} son de 0,005 a 1 g/l o/y en cuanto a Fe^{3+} convertido en complejo son de 0,005 a 0,5 g/l.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a sodio son de 0,04 a 20 g/l, en cuanto a potasio son de 0,025 a 35 g/l o/y en cuanto a amonio son de 0,01 a 50 g/l.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a aluminio disuelto, incluyendo al aluminio convertido en complejo, son de 0,002 a 1 g/l.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a cobre son de 0,002 a 0,05 g/l.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a silicofluoruro, calculados como SiF_6 , son de 0,005 a 4,5 g/l y en cuanto a borofluoruro, calculados como BF_4 , son de 0,005 a 4,5 g/l.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque los contenidos de la solución de fosfatación en cuanto a titanio son de 0,01 a 2 g/l o/y en cuanto a zirconio son de 0,01 a 2 g/l.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque la solución de fosfatación tiene un contenido de por lo menos 0,001 g/l de un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque la solución de fosfatación se compone esencialmente

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso,

ES 2 294 498 T3

- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- de 0,025 a 70 g/l de sodio, potasio y amonio juntos,
- eventualmente de 0,01 a 2 g/l de titanio o/y de 0,01 a 2 g/l de zirconio,
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- eventualmente de 0,005 a 4,5 g/l de silicofluoruro o/y de 0,005 a 4,5 g/l de borofluoruro,
- de 0,03 a 3 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- de 0,001 a 0,9 g/l de peróxido de hidrógeno,
- de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato, y
- eventualmente de 0,001 a 0,5 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque la solución de fosfatación se compone esencialmente

- de 0,2 a 6 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 5 g/l de manganeso,
- eventualmente de 0,01 a 1,6 g/l de níquel,
- de 0,025 a 40 g/l de sodio, potasio y amonio juntos,
- eventualmente de 0,01 a 2 g/l de titanio o/y de 0,01 a 2 g/l de zirconio,
- de 5 a 45 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- de 0,005 a 5 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 4 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- eventualmente de 0,005 a 3,6 g/l de silicofluoruro o/y de 0,005 a 3,6 g/l de borofluoruro,
- de 0,03 a 2 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- de 0,001 a 0,9 g/l de peróxido de hidrógeno,
- de 0,1 a 20 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro,
- eventualmente de 0,005 a 3 g/l de sulfato, y
- eventualmente de 0,002 a 0,4 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.

ES 2 294 498 T3

11. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque el valor de S, como relación del número de los puntos del Ácido Libre KCl - y respectivamente del Ácido Libre - al número de los puntos del Ácido Total de Fischer, está situado en el intervalo de 0,01 a 0,40.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque las superficies metálicas son fosfatadas a una temperatura situada en el intervalo de 30 a 75°C, en particular de 35 a 60°C.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque las superficies metálicas - en particular en el caso de los procedimientos de inmersión o/y de proyección - se ponen en contacto con la solución de fosfatación a lo largo de un período de tiempo situado en el intervalo de 0,1 a 8 minutos, y en el caso de la aplicación con rodillos o/y de la aplicación por proyección junto a la cinta transportadora se pueden utilizar también unos períodos de tiempo de contacto más breves, hasta de fracciones de un segundo.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque se fosfatan las superficies metálicas de una mezcla de objetos a base de diferentes materiales metálicos, seleccionados entre aluminio, una aleación de aluminio, acero, acero zincado y una aleación de zinc.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque las superficies metálicas se limpian, decapan o/y activan, antes de la fosfatación, eventualmente en cada caso con una subsiguiente etapa de enjuague.

16. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque las superficies metálicas fosfatadas son a continuación enjuagadas, enjuagadas posteriormente con una solución de enjuague posterior, secadas o/y revestidas en cada caso con por lo menos un barniz, con un revestimiento del tipo de barnices, con un pegamento o/y con una lámina.

17. Solución acuosa ácida de fosfatación que se compone esencialmente

- de 0,1 a 10 g/l de zinc,
- eventualmente de 0,1 a 10 g/l de manganeso.
- eventualmente de 0,01 a 1,8 g/l de níquel,
- de sodio, potasio y amonio, siendo de 0,025 a 70 g/l la suma de sodio, potasio y amonio,
- de 4 a 50 g/l de fosfato, calculado como PO_4 ,
- de por lo menos 0,03 y hasta 1,5 g/l de por lo menos un compuesto de guanidina, que tiene por lo menos un grupo nitro, calculado como nitroguanidina,
- por lo menos de 0,001 y hasta 0,3 g/l de peróxido de hidrógeno,
- por lo menos de 0,1 a 30 g/l de nitrato,
- eventualmente de 0,01 a 0,5 g/l de cloruro
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de sulfato,
- de 0,005 a 1 g/l de fluoruro libre,
- de 0,005 a 6 g/l de fluoruro total y
- eventualmente de 0,005 a 5 g/l de fluoruro complejo.

18. Solución acuosa ácida de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque tiene también un contenido

- de 0,005 a 5 g/l de la suma de los fluoruros complejos de B, Si, Ti, Hf o/y Zr,
- de 0,005 a 4,5 g/l de silicofluoruro,
- de 0,005 a 4,5 g/l de borofluoruro,
- de 0,01 a 2 g/l de titanio
- de 0,01 a 2 g/l de zirconio o/y

ES 2 294 498 T3

- de 0,001 a 0,5 g/l de por lo menos un compuesto polimérico orgánico soluble en agua o/y dispersable en agua.

5 19. Utilización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la fosfatación de objetos metálicos destinados a utilizarse en la construcción de vehículos, en particular en la fabricación en serie de automóviles, para la producción de componentes o partes de carrocerías o respectivamente de elementos previamente montados en la industria de los vehículos o de la aeronáutica, en la industria de la construcción, en la industria del mobiliario, para la producción de aparatos e instalaciones, en particular de aparatos domésticos, aparatos de medición, disposiciones de control, disposiciones de ensayo, elementos de construcción, revestimientos así como de piezas pequeñas.

10 20. Utilización de la composición acuosa, ácida, de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 y 18 para el revestimiento de objetos metálicos destinados a su utilización en la construcción de vehículos, en particular en la fabricación en serie de automóviles, para la producción de componentes o partes de carrocerías o respectivamente de elementos previamente montados en la industria de los vehículos o de la aeronáutica, en la industria de construcción, 15 en la industria del mobiliario, para la producción de aparatos e instalaciones, en particular de aparatos domésticos, aparatos de medición, disposiciones de control, disposiciones de ensayo, elementos de construcción, revestimientos, así como de piezas pequeñas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65