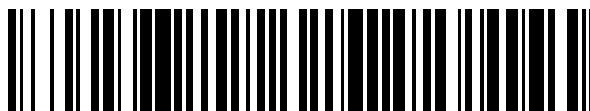


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 005**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C09D 5/12 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 14167838 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2767615**

54 Título: **Procedimiento húmedo en húmedo y solución ácida libre de cromo para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero**

30 Prioridad:

09.12.2005 DE 102005059314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

FREY, STEFAN;
CORNEN, SOPHIE;
CZIKA, FRANZ-ADOLF;
DRONIOU, PATRICK;
HOHAGEN, SILVIA;
KUHM, PETERS y
KRÖMER, JENS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 730 005 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

Procedimiento húmedo en húmedo y solución ácida libre de cromo para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero

La presente invención se refiere a una solución acuosa, ácida, libre de cromo de un complejo de flúor de al menos un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas, que adicionalmente contiene a) tanto iones zinc como iones magnesio, b) uno o varios componentes seleccionados de: iones estaño, iones bismuto, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5, y c) iones cobre y/o iones plata, así como a un procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas descubiertas, en el que se ponen en contacto las superficies metálicas con una solución acuosa de este tipo.

Los agentes de protección frente a la corrosión, que representan una solución acuosa ácida de fluorocomplejos, se conocen desde hace tiempo. Se emplean cada vez más como sustituto para procedimientos de cromado que se usan cada vez menos debido a las propiedades toxicológicas de compuestos de cromo. Por regla general, las disoluciones de este tipo de fluorocomplejos contienen otros principios activos de protección frente a la corrosión que mejoran adicionalmente la acción de protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz.

Por ejemplo, el documento DE-A-19 33 013 describe en un ejemplo de realización una solución de tratamiento que representa una solución acuosa de hexafluorozirconato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de cobalto y m-nitrobencenosulfonato de sodio y tiene un valor de pH de 5,2. La solución puede emplearse para el tratamiento de superficies de zinc, acero o aluminio. El documento EP-A-1 571 237 describe una solución de tratamiento y un método de tratamiento para superficies que contienen hierro, zinc, aluminio y magnesio. Esta solución tiene un valor de pH en el intervalo de 2 a 6 y contiene de 5 a 5.000 ppm de zirconio y/o titanio así como de 0,1 a 100 ppm de fluoruro libre. Adicionalmente, la solución puede contener otros componentes seleccionados de clorato, bromato, nitrito, nitrato, permanganato, vanadato, peróxido de hidrógeno, wolframato, molibdato o en cada caso los correspondientes ácidos. Igualmente pueden estar presentes polímeros orgánicos. Tras el tratamiento con una solución de este tipo pueden lavarse posteriormente las superficies metálicas con otra solución de pasivación. El documento EP-A-1 405 933 divulga una composición para el tratamiento de superficies de hierro y/o zinc que contiene al menos un metal del grupo Ti, Zr, Hf y Si así como una fuente de iones flúor, ajustándose determinadas condiciones en las proporciones de concentración de estos dos componentes. Adicionalmente, esta solución puede contener los mismos principios activos adicionales que en el documento EP 1 571 237. Como componentes adicionales pueden estar presentes iones metálicos seleccionados del grupo Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co y Zn. El documento DE-A-100 10 758 divulga una solución de tratamiento en particular para superficies de zinc, aluminio y/o magnesio, que contiene fluoruros complejos de Ti, Zr, Hf, Si y/o B así como polímeros orgánicos. Adicionalmente, la solución puede contener iones de uno o varios de los metales Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co y Ni. Otros aditivos potenciales son compuestos que se conocen como aceleradores de fosfatación en la fosfatación formadora de capas. El documento WO 95/14539 describe disoluciones de tratamiento para superficies metálicas, en particular para aluminio, que contiene fluoruros complejos de Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn o B así como ácidos hidroxicarboxílicos orgánicos con al menos 2 grupos hidroxilo (no perteneciendo los grupos hidroxilo a los grupos ácido carboxílico) por grupo ácido carboxílico. Un ejemplo especial de un ácido de este tipo es ácido glucónico.

En todos estos documentos se menciona o bien generalmente en la descripción o bien especialmente en los ejemplos de realización que las superficies metálicas tratadas con la solución mencionada se secan antes de que se revistan con otro recubrimiento orgánico tal como por ejemplo un barniz. Especialmente en la fabricación, pretratamiento y barnizado de carrocerías de automóvil se desea sin embargo debido a los tiempos de ciclo cortos y una longitud a ser posible baja de la línea de pretratamiento que las carrocerías pretratadas se introduzcan sin secado intermedio, es decir en estado húmedo en el baño de barnizado por inmersión. A este respecto es indeseable una etapa de secado en la que la capa de pretratamiento pueda solidificarse y/o modificarse químicamente por ejemplo mediante deshidratación. Por lo tanto debe generarse durante el pretratamiento una capa de protección frente a la corrosión que sin un secado antes de la aplicación de una primera capa de barniz orgánica presente la acción necesaria para la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz.

En el documento EP-A-1 433 876 se describe un procedimiento de recubrimiento que cumple estos requisitos. El tratamiento de por ejemplo superficies de acero, zinc y aluminio se realiza en este caso con una solución que contiene Zr, Ti y/o Hf así como iones fluoruro y adicionalmente una resina soluble en agua, que puede considerarse como polivinil- o polialilamina. En el único ejemplo de realización que describe un barnizado de la superficie metálica pretratada mantenida en húmedo se emplea una solución acuosa de ácido fluorozircónico, polialilamina, nitrato de zinc, ácido silícico y ácido ascórbico. En este caso ha de esperarse que el polímero orgánico represente un componente esencial para la acción de protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz. La presencia de polímeros orgánicos en soluciones de pretratamiento es sin embargo con frecuencia indeseable, dado que pueden conducir a dificultades en el tratamiento de aguas residuales.

Una solución acuosa ácida, libre de cromo de un fluorocomplejo de al menos un elemento seleccionado del grupo B, Si, Zr, Ti y Hf, con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas descubiertas se describe en los documentos EP-A-1 433 878, DE-A-1-199 33 189, EP-A-1-0304108 y EP-A-1 433 875.

Pueden pretratarse superficies de zinc, aluminio y acero galvanizado con soluciones acuosas de diferente composición de fluorocomplejos, pudiéndose cumplir los requisitos mencionados anteriormente. En el caso de superficies de acero no recubiertas previamente pueden cumplirse los requisitos mencionados hasta ahora esencialmente solo así con una fosfatación de zinc formadora de capas. Con respecto al estándar de la fosfatación de zinc formadora de capas, un pretratamiento con soluciones acuosas de fluorocomplejos muestra inconvenientes significativos con respecto a la acción de protección frente a la corrosión y adherencia del barniz, cuando no se secan las superficies pretratadas antes del barnizado.

Sin embargo este problema puede solucionarse cuando la solución acuosa de un fluorocomplejo contiene otros componentes determinados. De acuerdo con esto, la presente invención, de acuerdo con las reivindicaciones independientes 1 así como 10 y 11 y las formas de realización preferidas expuestas en las mismas, se refiere a una solución acuosa ácida, a un concentrado correspondiente y a un procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas descubiertas.

Por superficies metálicas "descubiertas" se entiende superficies metálicas que aún no llevan ningún recubrimiento de protección frente a la corrosión. En caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata por lo tanto de la primera o única etapa de tratamiento que genera una capa de protección frente a la corrosión, que a su vez puede servir como base para un barnizado posterior. Por lo tanto no se trata de un tratamiento posterior de una capa de protección frente a la corrosión generada previamente tal como por ejemplo una capa de fosfato.

Cuando en el contexto de la presente invención se habla de un "ácido", especialmente de "ácido carboxílico", entonces por esto ha de entenderse el ácido libre y/o sus aniones. El experto en la materia es consciente de que independientemente de si el ácido se emplea en forma libre o en forma de sales solubles en el intervalo de concentración indicado, se ajusta un equilibrio entre el ácido libre y la forma de sal, que depende del valor pKs del ácido en cuestión y el valor de pH de la solución acuosa. Los datos de concentración están calculados como ácido libre. Lo mismo se aplica por ejemplo para H_2ZrF_6 u otros ácidos que están presentes en la solución acuosa.

En el contexto de las investigaciones de la presente invención, ha quedado claro que una adición de uno o varios componentes seleccionados de iones estaño, iones bismuto y sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5 mejora en general el efecto de protección frente a la corrosión de soluciones acuosas de fluorocomplejos para superficies de acero, aluminio, zinc y acero galvanizado. Esto se cumple independientemente de si las superficies se secan o no entre el contacto con esta solución y un lacado posterior. Las soluciones de tratamiento de este tipo pueden emplearse ventajosamente por lo tanto no solo en el contexto de la secuencia de procedimiento de acuerdo con la invención descrita anteriormente, sino que muestran generalmente una acción positiva para la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz de superficies metálicas.

Un aspecto de la presente invención es, por lo tanto, en primer lugar proporcionar una solución acuosa ácida, libre de cromo de al menos un fluorocomplejo de al menos un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas, que contiene adicionalmente uno o varios componentes seleccionados de: iones estaño, iones bismuto, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5.

Por motivos toxicológicos se emplea una solución acuosa que está esencialmente libre de compuestos de cromo(VI) y que preferentemente no contiene en absoluto compuestos de cromo. A este respecto siguen sin tenerse en cuenta trazas de compuestos de cromo que pueden llegar a la solución de tratamiento mediante disolución a partir de recipientes de acero inoxidable. Como "libre de cromo" en este sentido se entienden soluciones de tratamiento que no contienen más de 1 ppm, en particular no más de 0,1 ppm de cromo. Las soluciones de tratamiento de acuerdo con la invención no representan soluciones de fosfatación, es decir no conducen a la formación de una capa de fosfato cristalina o amorfa. Esto se consigue debido a que las soluciones de tratamiento no contienen preferentemente más de 1 g/l de fosfatos inorgánicos o ácido fosfórico, calculado como PO_4^{3-} . Sin embargo pueden tolerarse contenidos en fosfato en el intervalo de por ejemplo 10 a 500 mg/l y pueden mejorar incluso la acción de la solución de tratamiento.

La solución de tratamiento ácida presenta un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5, en particular de 3,5 a 5. Preferentemente se ajusta el valor de pH en el intervalo ácido mencionado debido a que se emplea el fluorocomplejo al menos parcialmente en forma de un ácido. Sin embargo puede ajustarse este también mediante otro ácido, por ejemplo, ácido nítrico.

El uno o varios componentes esenciales u opcionales están presentes preferentemente en los siguientes intervalos de concentración:

iones estaño: de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l,

iones bismuto: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5: en una cantidad tal que se modifica el valor de pH de la
 solución con una entrada de un val de ácido o base por litro de solución en no más de 0,2 unidades, ácidos
 carboxílicos aromáticos: de 0,1 a 1000, preferentemente de 1 a 500 mg/l,
 5 iones nitrato: de 0,1 a 5000 mg/l, preferentemente de 1 a 1000 mg/l,
 iones cobre-cobalto, iones níquel y/o plata: en cada caso de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l,
 iones vanadio o vanadato: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l (calculado como vanadio),
 iones magnesio: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 iones manganeso: de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 10 iones zinc: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l,

La solución acuosa ácida de acuerdo con la invención contiene, además de al menos uno de los componentes
 esenciales mencionados anteriormente (iones estaño, iones bismuto, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5
 a 5,5), tanto iones zinc como iones magnesio. Además, está prevista la presencia de iones cobre y/o plata. Como
 15 sistema tampón para el intervalo de pH mencionado es adecuado en particular un tampón ácido acético/acetato.
 Otro sistema tampón adecuado se basa en hidrogenofalato de potasio.

Preferentemente, la solución acuosa contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del metal M
 se encuentra en el intervalo de 1 a 5.000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1.000 mg/l y en particular en el
 20 intervalo de 10 a 500 mg/l. Como metal M se prefiere especialmente zirconio y/o titanio. Además se prefiere que en
 el fluorocomplejo el elemento M se seleccione del grupo Si, Ti, Zr y Hf y que la solución acuosa contenga de media
 al menos 1, preferentemente al menos 3, en particular al menos 5 iones flúor por ion del elemento M. A este
 respecto se quiere decir con la formulación "en promedio" la proporción de átomos calculada de iones flúor con
 25 respecto a iones M en la solución acuosa. Debido a la estabilidad de fluorocomplejos de los metales M mencionados
 ha de esperarse que cuando la solución acuosa contenga menos de 6 iones flúor por ion M, los iones flúor estén
 unidos casi completamente a los iones M en forma de fluorocomplejos. debería encontrarse el fluoruro de manera
 esencial completamente como "fluoruro complejo".

La solución acuosa puede contener sin embargo también más iones fluoruro de lo que es necesario para la
 30 formación completa de hexafluorocomplejos. En este caso puede partirse de que en el fluorocomplejo se encuentran
 6 iones flúor por ion M y que los iones fluoruro en exceso se encuentran como el denominado "fluoruro libre". Este
 puede ser el caso por ejemplo en forma de HF y/o sales solubles en agua del mismo. Esta forma de realización de la
 presente invención está caracterizada por que en el fluorocomplejo se encuentran 6 iones flúor por ion del metal M
 (M seleccionado de Si, Ti, Zr, Hf) y por que la solución acuosa contiene además aún de 1 a 1.000 mg/l de iones
 35 fluoruro que no están unidos al zirconio.

En una forma de realización de la invención, la solución de tratamiento acuosa contiene un sistema tampón para el
 intervalo de pH de 2,5 a 5,5, tal como se describe anteriormente.

Además, la solución de tratamiento acuosa puede contener adicionalmente iones aluminio. Estos pueden
 introducirse en forma de sales solubles, por ejemplo en forma de nitratos. En este caso, la solución de tratamiento
 acuosa contiene preferentemente de 1 a 1.000 mg/l, en particular de 10 a 500 mg/l de iones aluminio. Los iones
 40 aluminio pueden servir como "captadores" para iones fluoruro libres en exceso, dado que forman con estos
 fluorocomplejos estables. Los iones fluoruro libres se generan en la solución de tratamiento acuosa debido a que se
 deposita el metal M, por ejemplo zirconio, probablemente en forma de óxidos, en las superficies metálicas tratadas.
 45 En este sentido, los iones fluoruro unidos originariamente al metal M se vuelven libres. La acción decapante elevada
 mediante iones fluoruro libres de la solución acuosa puede reducirse mediante la presencia de iones aluminio como
 consecuencia de la formación de complejos.

Además de los componentes ya mencionados, la solución de tratamiento acuosa puede contener compuestos que
 se emplean en la fosfatación formadora de capa como los denominados "aceleradores". Estos aceleradores tienen la
 propiedad de capturar átomos de hidrógeno que se generan con la acción decapante del ácido en la superficie
 metálica. Esta reacción designada también como "despolarización" facilita la acción de la solución de tratamiento
 50 ácida en la superficie metálica y acelera mediante esto la formación de la capa de protección frente a la corrosión.
 Por ejemplo, pueden emplearse aceleradores que se exponen en el documento DE-A-199 33 189 mencionado
 anteriormente:

de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobencenosulfonato,
 de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o unida,
 60 de 0,05 a 2 g/l de iones de m-nitrobenzoato,
 de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol,
 de 1 a 70 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o unida,
 de 0,05 a 10 g/l de N-óxidos orgánicos
 de 0,01 a 3 g/l, preferentemente hasta 0,5 g/l de nitroguanidina
 65 de 1 a 500 mg/l de iones nitrito
 de 0,5 a 5 g/l de iones clorato.

Además, la solución de tratamiento puede contener polímeros orgánicos, cuya acción positiva se conoce en un tratamiento de protección frente a la corrosión. Ejemplos de polímeros de este tipo son:

- a) polímeros o copolímeros de alcoholes insaturados o sus ésteres o éteres,
- b) polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfínicos o en cada caso sus sales, ésteres o amidas,
- c) poliaminoácidos o proteínas o en cada caso sus sales, ésteres o amidas,
- d) hidratos de carbono o sus ésteres (incluyendo ésteres del ácido xantogénico) o éteres,
- e) poliaminas, en las que los átomos de nitrógeno están unidos en la cadena polimérica,
- f) poliéteres,
- g) polivinilfenoles y sus productos de sustitución,
- h) resinas epoxídicas, resinas aminoplásticas, taninos, resinas de fenol-formaldehído,
- i) polímeros y copolímeros de vinilpirrolidona.

Siempre que estén presentes polímeros de este tipo, su concentración se encuentra en la solución de tratamiento acuosa preferentemente por debajo de 2000 mg/l. Por motivos técnicos secundarios tales como por ejemplo para la simplificación del tratamiento de aguas residuales puede ser ventajoso prescindir en gran parte o completamente de la presencia de polímeros orgánicos en la solución de tratamiento acuosa. Por lo tanto, una forma de realización preferida de la presente invención está caracterizada por que la solución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico. Con esta condición se prefiere además que la solución acuosa contenga adicionalmente de 10 a 1.000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l de silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula medio por debajo de 1 μm . Las partículas de ácido silícico mencionadas con un tamaño de partícula medio por debajo de 1 μm son conocidas para el experto en la materia en cuestión en este caso con distintos nombres genéricos. Por ejemplo se denominan ácido silícico coloidal, ácido silícico de precipitación o ácido silícico pirógeno. El tamaño de partícula medio, que se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01 μm a aproximadamente 1 μm , puede determinarse mediante métodos de difracción de luz o mediante microscopía electrónica.

La solución de tratamiento puede prepararse en el sitio de uso mediante disolución de los componentes mencionados en agua y ajuste del valor de pH. Sin embargo, este modo de proceder no es habitual en la práctica. En lugar de esto, en la práctica se facilitan habitualmente concentrados acuosos, a partir de los cuales se prepara en el sitio de uso la solución de tratamiento acuosa lista para su uso mediante dilución con agua y en caso necesario ajuste del valor de pH. De manera correspondiente a esto pertenece un concentrado acuoso que, con dilución con agua en un factor de 10 a 100, en particular en un factor en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 y en caso necesario ajuste del valor de pH, da como resultado una solución acuosa libre de cromo, ácida de fluorocomplejos de acuerdo con la descripción anterior de la invención.

Los concentrados pueden contener para la estabilización polímeros con propiedades espesantes y/o de dispersión. Ejemplos de polímeros de este tipo son polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, hidratos de carbono o proteínas. Estos pueden estar presentes en una concentración de hasta 50 g/l.

Por motivos de estabilidad, los concentrados de este tipo están ajustados frecuentemente de modo que con la dilución con agua el valor de pH no se encuentre directamente en el intervalo necesario. En este caso, tras la dilución con agua, el valor de pH debe corregirse o bien hacia abajo o hacia arriba. Un ajuste hacia abajo se realiza mediante adición de un ácido, ofreciéndose en el presente caso o bien la forma ácida del fluorocomplejo del metal M o bien ácido nítrico. Un ajuste del valor de pH hacia arriba puede realizarse con una sustancia básica cualquiera, por ejemplo con una solución de hidróxidos o carbonatos de metal alcalino, amoníaco o aminas orgánicas. Para elevar el valor del pH pueden emplearse sin embargo también compuestos de acción básica o sales, tales como por ejemplo óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales que representan posibles componentes activos en la solución de tratamiento. Por ejemplo pueden usarse en este caso para óxidos, hidróxidos o carbonatos de magnesio o zinc.

A la presente invención pertenece además un procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas descubiertas, en el que se ponen en contacto las superficies metálicas con una solución acuosa descrita anteriormente.

A este respecto puede ser preferente que la superficie metálica tras el contacto con la solución acuosa de un fluorocomplejo se lave posteriormente con una solución acuosa que contiene uno o varios componentes seleccionados de compuestos o sales de los elementos cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio y/o de polímeros orgánicos solubles en agua o dispersables en agua.

Se pone en contacto la superficie metálica descubierta durante un tiempo en el intervalo de 0,5 a 10 minutos, preferentemente en el intervalo de 1 a 5 minutos con la solución acuosa ácida de un fluorocomplejo. Esto puede realizarse por ejemplo mediante inmersión en la solución de tratamiento o mediante rociado con la solución de tratamiento. La temperatura de la solución acuosa de un fluorocomplejo se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo de 15 a 60 °C, en particular en el intervalo de 25 a 50 °C. Tras este contacto se lava

posteriormente de manera preferente con agua, en particular con agua desionizada. A esto le puede seguir opcionalmente el lavado posterior descrito anteriormente. En este caso se lava a continuación otra vez con agua.

5 En el tratamiento con una solución de fluorocomplejos de acuerdo con la presente invención, se transfieren las superficies metálicas tratadas sin secado a un baño para el barnizado electroforético por inmersión catódico. En cambio, pueden secarse también las superficies metálicas tratadas, antes de que se recubran con un barniz electroforético por inmersión catódico o con otro barniz tal como por ejemplo un barniz en polvo.

10 La tabla 1 a continuación muestra un desarrollo de procedimiento general, en el que todas las etapas de procedimiento se llevaron a cabo como procedimiento de inmersión. Abreviaturas: Agua DI = agua desionizada, TA = temperatura ambiente, min = minutos, BIC = barnizado electroforético por inmersión catódico.

Tabla 1: Desarrollo de procedimiento general.

Etapa de proceso	Composición de baño	Temperatura del baño	Valor de pH	Duración de tratamiento
Limpieza	Limpiador alcalino de la solicitante: 3% de Ridoline ^R 1562 + 0,3% de Ridosol ^R 1561	60 °C	alcalino	5 min
Lavado	agua de proceso	TA		1 min
Lavado	Agua desionizada	TA		1 min
Pretratamiento	De acuerdo con la reivindicación 1 (se emplea zirconio como H ₂ ZrF ₆)	30 °C	de 2 a 5,5	3 min
Lavado	Agua desionizada	TA		0,5 min
Secado opcional (véanse tablas)	Estufa de secado	50 °C		60 min
BIC	Barniz electroforético por inmersión "Cathoguard ^R " 310 de la empresa BASF			

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Solución acuosa ácida, libre de cromo de un fluorocomplejo de al menos un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas, caracterizada por que contiene adicionalmente
 - a) tanto iones zinc como iones magnesio,
 - b) uno o varios componentes seleccionados de: iones estaño, iones bismuto, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5,
 - 10 c) iones cobre y/o iones plata.
2. Solución acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico.
- 15 3. Solución acuosa según la reivindicación 2, caracterizada por que contiene adicionalmente de 10 a 1000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l de silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula medio por debajo de 1 µm.
- 20 4. Solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del elemento M se encuentra en el intervalo de 1 a 5000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1000 mg/l y en particular en el intervalo de 10 a 500 mg/l.
- 25 5. Solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que en el fluorocomplejo el elemento M se selecciona del grupo Si, Ti, Zr y Hf y que la solución acuosa contenga de media al menos 1, preferentemente al menos 3, en particular al menos 5 iones flúor por ion del elemento M.
6. Solución acuosa según la reivindicación 5, caracterizada por que en el fluorocomplejo están presentes seis iones flúor por ión del elemento M y por que la solución acuosa contiene además también de 1 a 1000 mg/l de iones fluoruro, que no están unidos al elemento M.
- 30 7. Solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que adicionalmente contiene de 10 a 500 mg/l de nitroguanidina y/o de 0,1 a 5000 mg/l de iones nitrato.
8. Solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que contiene de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l de iones cobre y/o plata.
- 35 9. Solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que contiene un sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5.
- 40 10. Concentrado acuoso, que con la dilución con agua en un factor entre 10 y 100 y, si es necesario, el ajuste del valor de pH, da como resultado una solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
- 45 11. Procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas descubiertas, caracterizado por que las superficies metálicas se ponen en contacto con una solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que las superficies metálicas, después del contacto con la solución acuosa de un fluorocomplejo, se lavan posteriormente con una solución acuosa que contiene uno o varios componentes seleccionados de compuestos o sales de los elementos cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio y/o de polímeros orgánicos solubles en agua o dispersables en agua.
13. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por que, en una etapa posterior, las superficies metálicas se recubren con un barniz electroforético por inmersión catódicamente depositable, en el que las superficies metálicas no se secan después del contacto con la solución acuosa de un fluorocomplejo y antes del recubrimiento con el barniz electroforético por inmersión catódicamente depositable.