



\* B R 1 1 2 0 1 7 0 2 1 4 0 9 B 1 \*

**República Federativa do Brasil**

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112017021409-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 07/04/2016

**(45) Data de Concessão:** 28/02/2023

**(54) Título:** MÉTODO PARA FOSFATAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA COM FOSFATO

**(51) Int.Cl.:** C23C 22/83; C23C 22/18; C23C 22/34; C23C 22/36; C25D 13/20.

**(30) Prioridade Unionista:** 07/04/2015 DE 102015206145.0.

**(73) Titular(es):** CHEMETALL GMBH.

**(72) Inventor(es):** OLAF DAHLENBURG; FRANK HOLLMANN; LISA SCHMEIER.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2016057622 de 07/04/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/162423 de 13/10/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 05/10/2017

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA FOSFATAÇÃO SUBSTANCIALMENTE LIVRE DE NÍQUEL DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, COMPOSIÇÃO, CONCENTRADO, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA COM FOSFATO. A presente invenção refere-se a um método para fosfatação substancialmente livre de níquel de uma superfície metálica, em que uma superfície metálica, opcionalmente após limpeza e/ou ativação, é primeiro tratada com uma composição de fosfatação aquosa ácida a qual compreende íons de zinco, íons de manganês, e íons de fosfato, e é opcionalmente lavada e/ou secada, e é depois disso tratada com uma composição pós-lavagem aquosa a qual compreende pelo menos um tipo de íons de metal selecionados do grupo que consiste dos íons de molibdênio, cobre, prata, ouro, paládio, estanho, antimônio, titânio, zircônio, e háfnio e/ou pelo menos um polímero selecionado do grupo que consiste das classes de polímero das poliaminas, polietilenoaminas, polianilinas, poli-iminas, polietilenoiminas, politiofenos, e polipirróis e também misturas e copolímeros dos mesmos, com ambas a composição de fosfatação e a composição pós-lavagem sendo substancialmente livres de níquel.

## MÉTODO PARA FOSFATAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA COM FOSFATO

[001] A presente invenção se refere a um método para fosfatação substancialmente livre de níquel de uma superfície metálica, em uma composição de fosfatação correspondente, e também a uma superfície metálica correspondentemente revestida com fosfato.

[002] Revestimentos de fosfato em superfícies metálicas são conhecidos a partir da técnica antecedente. Tais revestimentos servem para evitar a corrosão das superfícies metálicas e também, além disso, como promotores de adesão para películas de revestimentos subsequentes.

[003] Tais revestimentos de fosfato são empregados, em particular, nas áreas da indústria automobilística e também da indústria em geral.

[004] As películas de revestimentos subsequentes, assim como, revestimentos em pó e tintas líquidas, são, em particular, materiais de eletrorevestimento depositados catodicamente (CEC). Já que a deposição de CEC exige um fluxo de corrente entre a superfície metálica e o banho de tratamento, é importante estabelecer uma condutividade elétrica definida no revestimento de fosfato a fim de assegurar deposição eficiente e uniforme.

[005] Revestimentos de fosfato, por esse motivo, são comumente aplicados usando uma solução de fosfatação contendo níquel. O níquel depositado neste processo, elementarmente ou como um constituinte da liga, por exemplo, Zn/Ni, provê condutividade apropriada do revestimento no curso do eletrorevestimento subsequente.

[006] Devido à sua elevada toxicidade e nocividade ambiental, no entanto, íons de níquel não são mais um constituinte desejável de soluções de tratamento, e devem por esse motivo ser evitados o tanto quanto possível ou pelo menos reduzidos em termos de sua quantidade.

[007] O uso de soluções de fosfatação com baixo teor de níquel ou livres de níquel é de fato conhecido em princípio. Ele é limitado, no entanto, a substratos particulares tais como aço.

[008] Os sistemas com baixo teor de níquel ou livres de níquel relatados, além do mais, podem resultar em valores de adesão de revestimento e valores de corrosão pobres sob condições de deposição de CEC predominantes, devido a uma superfície de substrato não ideal.

[009] Foi um objetivo da presente invenção, por esse motivo, prover um método com o qual superfícies metálicas podem ser submetidas a fosfatação substancialmente livre de níquel, com estas superfícies sendo comparáveis ou virtualmente comparáveis em termos de suas propriedades eletroquímicas as superfícies metálicas tratadas com soluções de fosfatação contendo níquel, e com o qual mais particularmente as desvantagens mencionadas acima da técnica antecedente são evitadas.

[0010] Este objetivo é alcançado por um método de acordo com a reivindicação 1, uma composição de fosfatação de acordo com a reivindicação 21, e uma superfície metálica revestida com fosfato de acordo com a reivindicação 23.

[0011] No método da invenção para fosfatação substancialmente livre de níquel de uma superfície metálica, uma superfície metálica, opcionalmente após limpeza e/ou ativação, é tratada primeiro com uma composição de fosfatação aquosa ácida a qual compreende íons de zinco, íons de manganês, e íons de fosfato, e é opcionalmente rinsada e/ou seca, e é depois disso tratada com uma composição pós-rinsagem aquosa a qual compreende pelo menos um tipo de íons de metal selecionados dentre o grupo que consiste dos íons de molibdênio, cobre, prata, ouro, paládio, estanho, antimônio, titânio, zircônio, e háfnio e/ou pelo menos um polímero selecionado dentre o grupo que consiste das classes de polímero das poliaminas, polietilenoaminas, polianilinas, poli-iminas, polietilenoiminas, politiofenos, e polipirróis e

também misturas e copolímeros dos mesmos, com ambas a composição de fosfatação e a composição pós-rinsagem sendo substancialmente livres de níquel.

### Definições

[0012] O método da invenção pode ser usado para tratar ou uma superfície metálica não revestida ou então uma superfície metálica que já foi revestida por conversão. Referência abaixo a uma “superfície metálica” é, por esse motivo, sempre interpretada como incluindo também uma superfície metálica já revestida por conversão.

[0013] Uma “composição aquosa” para os propósitos da presente invenção é uma composição que compreende pelo menos parcialmente, preferivelmente predominantemente água como seu solvente. Além dos constituintes dissolvidos, ela pode compreender também constituintes dispersos – isto é, emulsificados e/ou colocados em suspensão.

[0014] Para os propósitos da presente invenção, “íons de fosfato” se referem também a hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato e ácido fosfórico. Além do mais, a intenção é encerrar ácido pirofosfórico e ácido polifosfórico e todas de suas formas parcialmente e completamente desprotonadas.

[0015] Um “íon de metal” para os propósitos da presente invenção é alternativamente um cátion de metal, um cátion de metal complexo ou um ânion de metal complexo.

[0016] Onde a composição contém menos do que 0,3 g/l de íons de níquel, ela é considerada para os propósitos da presente invenção como sendo “substancialmente livre de níquel”.

[0017] A superfície metálica compreende preferivelmente aço, um sistema galvanizado por imersão a quente, um sistema galvanizado eletroliticamente, alumínio, ou ligas dos mesmos tais como Zn/Fe ou Zn/Mg, por exemplo. No caso dos sistemas galvanizados por imersão a quente e sistemas galvanizados eletroliticamente, eles são em cada caso mais

particularmente um sistema deste tipo em aço. A superfície metálica é mais particularmente pelo menos parcialmente galvanizada.

[0018] O método da invenção é especialmente apropriado para aplicações em múltiplos metais.

[0019] Se a superfície metálica deve ser revestida e não representa um sistema galvanizado por imersão a quente fresco, é vantajoso, antes do tratamento com a composição de fosfatação, que a superfície metálica seja limpa primeiro, e mais particularmente desengordurada, em uma composição de limpeza aquosa. Para este propósito, em particular, uma composição de limpeza ácida, neutra, alcalina ou fortemente alcalina pode ser usada, mas também opcionalmente, adicionalmente, uma composição de decapagem ácida ou neutra.

[0020] Uma composição alcalina ou fortemente alcalina provou ser especialmente vantajosa aqui.

[0021] Além de pelo menos um tensoativo, a composição de limpeza aquosa pode compreender também opcionalmente um reforçador do agente de limpeza e/ou outras adições tais como agentes de complexação. Também é possível o uso de um limpador de ativação.

[0022] Após a limpeza/decapagem, existe vantajosamente pelo menos uma rinsagem da superfície metálica com água, caso em que um aditivo na solução em água, tal como um nitrito ou tensoativo, por exemplo, pode ser também opcionalmente adicionado a água.

[0023] Antes do tratamento da superfície metálica com a composição de fosfatação, é vantajoso tratar a superfície metálica com uma composição de ativação. O propósito da composição de ativação é depositar uma multiplicidade de partículas de fosfato ultrafinas como cristais semente em uma superfície metálica. Estes cristais ajudam a formar uma camada de fosfato, mais particularmente uma camada de fosfato cristalina, tendo um número extremamente alto de cristais de fosfato finos, dispostos densamente

ou uma camada de fosfato em geral impenetrável, na etapa subsequente do método, em contato com a composição de fosfatação – preferivelmente sem rinsagem no meio.

[0024] Composições de ativação contempladas incluem, em particular, composições ácidas ou alcalinas à base de fosfato de titânio ou fosfato de zinco.

[0025] No entanto, também pode ser vantajoso adicionar agentes de ativação, especialmente fosfato de titânio ou fosfato de zinco, na composição de limpeza – em outras palavras, para realizar a limpeza e ativação em uma etapa.

[0026] A composição de fosfatação aquosa ácida compreende íons de zinco, íons de manganês, e íons de fosfato.

[0027] A composição de fosfatação aqui pode ser obtida a partir de um concentrado pela diluição com um solvente apropriado, preferivelmente com água, por um fator de entre 1 e 100, preferivelmente entre 5 e 50, e, onde necessário, adição de uma substância modificadora de pH.

[0028] A composição de fosfatação compreende preferivelmente os componentes seguintes nas faixas de concentração preferidas e mais preferidas seguintes:

Zn	0,3 a 3,0 g/l	0,5 a 2,0 g/l
Mn	0,3 a 2,0 g/l	0,5 a 1,5 g/l
Fosfato (calculado como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8 a 25 g/l	10 a 18 g/l
Fluoreto livre	30 a 250 mg/l	50 a 180 mg/l
Fluoreto complexo (calculado, por exemplo, como SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> e/ou BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0 a 5 g/l	0,5 a 3 g/l

[0029] No entanto, com relação aos íons de manganês, uma concentração na faixa de 0,3 a 2,5 g/l já provou ser vantajosa, e em termos de fluoreto livre, uma concentração na faixa de 10 a 250 mg/l.

[0030] O fluoreto complexo compreende preferivelmente tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) e/ou hexafluorosilicato (SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>).

[0031] Particularmente no tratamento de alumínio e/ou material galvanizado, a presença na composição de fosfatação de fluoreto complexo e

em particular, o nitrato na composição de fosfatação causa uma aceleração adicional na reação de formação de camada, resultando em pesos inferiores de revestimento, mas, em particular reduz a incorporação de manganês no cristal. No entanto, se o teor de manganês do revestimento de fosfato é muito baixo, sua resistência a alcalinos sofre.

[0039] A resistência a alcalinos por sua vez desempenha um papel crítico no evento de deposição de eletrorevestimento catódico subsequente. Neste processo, dissociação eletrolítica da água ocorre na superfície do substrato: íons de hidróxido são formados. Como um resultado, o pH na interface do substrato sobe. É de fato, apenas por esse meio que o material de eletrorevestimento é capaz de aglomerar e ser depositado. No entanto, o pH elevado também pode danificar a camada de fosfato cristalina.

[0040] A composição de fosfatação tem preferivelmente uma temperatura na faixa de 30 a 55°C.

[0041] A composição de fosfatação pode ser caracterizada, além disso, pelas seguintes faixas de parâmetros preferidos e mais preferidos:

FA	0,3 a 2,0	0,7 a 1,6
FA (dil.)	0,5 a 8	1 a 6
TAF	12 a 28	22 a 26
TA	12 a 45	18 a 35
Valor A	0,01 a 0,2	0,03 a 0,15
Temperatura °C	30 a 50°C	35 a 45°C

[0042] No entanto, com relação ao parâmetro FA, um valor na faixa de 0,2 a 2,5 já provou ser vantajoso, e com relação à temperatura um valor na faixa de 30 a 55°C.

[0043] Nesta listagem, “FA” se refere a ácido livre, “FA (dil.)” se refere a ácido livre (diluído), “TAF” se refere ao ácido total, Fischer, “TA” se refere ao ácido total, e “valor A” se refere a valor de ácido.

[0044] Estes parâmetros são determinados aqui como se segue:

Ácido livre (FA):

[0045] Para determinação do ácido livre, 10 ml da composição de fosfatação são pipetados dentro de um recipiente apropriado, tal como um

[0048] O ácido total (TA) é a soma dos cátions divalentes presentes e também ácidos fosfóricos ligados e livres (o último sendo fosfatos). Ele é determinado pelo consumo de 0,1 M de NaOH, usando um medidor de pH e um eletrodo. Para este propósito, 10 ml da composição de fosfatação são pipetados dentro de um recipiente apropriado, tal como um frasco Erlenmeyer de 300 ml, e diluídos com 25 ml de água DI. Isto é seguido por titulação com 0,1 M de NaOH para um pH de 9. O consumo durante este procedimento, em ml por 10 ml da composição de fosfatação diluída, corresponde ao número de pontos do ácido total (TA).

Valor de ácido (valor A):

[0049] O valor de ácido (valor A) representa a razão FA:TAF e é obtido dividindo o valor para o ácido livre (FA) pelo valor para o ácido total, Fischer (TAF).

[0050] O melhoramento adicional na adesão do revestimento, especialmente em superfícies galvanizadas por imersão a quente, como um resultado do ajuste de um valor de ácido na faixa de 0,03 a 0,065, mais particularmente na faixa de 0,04 a 0,06, foi surpreendente.

[0051] Foi verificado surpreendentemente que, particularmente no caso de aço ou um sistema galvanizado por imersão a quente como superfície metálica, uma temperatura da composição de fosfatação de menor do que 45°C, preferivelmente na faixa entre 35 e 45°C, leva a valores de adesão de revestimento e corrosão adicionalmente melhorados.

[0052] A composição de fosfatação é substancialmente livre de níquel. Ela contém preferivelmente menos do que 0,1 g/l e mais preferivelmente menos do que 0,01 g/l de íons de níquel.

[0053] A superfície metálica é tratada com a composição de fosfatação durante preferivelmente 30 a 480 segundos, mais preferivelmente durante 60 a 300 segundos, e muito preferivelmente durante 90 a 240 segundos, preferivelmente por meio de imersão ou pulverização.

[0054] O tratamento da superfície metálica com a composição de fosfatação produz os pesos de revestimento de fosfato preferidos e particularmente preferidos seguintes em uma superfície metálica, dependendo da superfície tratada (determinado por análise de fluorescência de raios X (XRF)):

Superfície tratada	Peso do revestimento de fosfato de zinco (g/m <sup>2</sup> )	
Aço	0,5 a 6	1 a 5
Sistema galvanizado por imersão a quente	1,0 a 6	1,5 a 5
Sistema galvanizado eletroliticamente	1,0 a 6	1,5 a 5
Alumínio	0,5 a 6	1 a 5

[0055] Após o tratamento com a composição de fosfatação, a superfície metálica é preferivelmente rinsada, sendo rinsada mais preferivelmente com água completamente deionizada ou água da rede. A superfície metálica é opcionalmente seca antes do tratamento com a composição pós-rinsagem.

[0056] De acordo com o método da invenção, a superfície metálica já tratada com a composição de fosfatação, isto é, já revestida com fosfato, é tratada adicionalmente com uma composição pós-rinsagem aquosa.

[0057] Esta composição pós-rinsagem pode ser obtida a partir de um concentrado pela diluição com um solvente apropriado, preferivelmente com água, por um fator de entre 1 e 1000, preferivelmente entre 5 e 500, e onde necessário pela adição de uma substância modificadora de pH.

[0058] De acordo com uma modalidade, a composição pós-rinsagem compreende pelo menos um tipo de íons de metal selecionados dentre o grupo que consiste dos íons dos metais seguintes nas faixas de concentração preferidas, mais preferidas, e especialmente preferidas seguintes (todas calculadas como o metal em questão):

Mo	1 a 1000 mg/l	10 a 500 mg/l	20 a 225 mg/l
Cu	1 a 1000 mg/l	100 a 500 mg/l	150 a 225 mg/l
Ag	1 a 500 mg/l	5 a 300 mg/l	20 a 150 mg/l
Au	1 a 500 mg/l	10 a 300 mg/l	20 a 200 mg/l
Pd	1 a 200 mg/l	5 a 100 mg/l	15 a 60 mg/l
Sn	1 a 500 mg/l	2 a 200 mg/l	3 a 100 mg/l
Sb	1 a 500 mg/l	2 a 200 mg/l	3 a 100 mg/l
Ti	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
Zr	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l

Hf	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
----	---------------	---------------	---------------

[0059] Os íons de metal presentes na solução pós-rinsagem são depositados ou na forma de um sal contendo o cátion de metal em questão (por exemplo, molibdênio ou estanho), preferivelmente em pelo menos dois estados de oxidação – mais particularmente na forma de um óxido/hidróxido, um hidróxido, um espinélio, ou um espinélio com defeito – ou na forma elementar na superfície a ser tratada (por exemplo, cobre, prata, ouro ou paládio).

[0060] De acordo com uma modalidade preferida, os íons de metal são íons de molibdênio. Eles são adicionados preferivelmente como molibdato, mais preferivelmente como heptamolibdato de amônio, e muito preferivelmente como heptamolibdato de amônio x 7 H<sub>2</sub>O para a composição pós-rinsagem. Os íons de molibdênio também podem ser adicionados como molibdato de sódio.

[0061] Íons de molibdênio podem ser adicionados alternativamente, por exemplo, na forma de pelo menos um sal contendo cátions de molibdênio, tal como cloreto de molibdênio, em uma composição pós-rinsagem, e então oxidados em molibdato por um agente oxidante apropriado, exemplos sendo os aceleradores descritos antes acima. Em tal caso, a própria composição pós-rinsagem compreende um agente oxidante correspondente.

[0062] Com preferência adicional a composição pós-rinsagem compreende íons de molibdênio em combinação com íons de cobre, íons de estanho ou íons de zircônio.

[0063] Com preferência particular ela compreende íons de molibdênio em combinação com íons de zircônio e também, opcionalmente, um polímero ou copolímero, selecionado mais particularmente dentre o grupo que consiste das classes de polímeros das poliaminas, polietilenoaminas, polianilinas, poliminas, polietilenoiminas, politiofenos, e polipirróis, e também misturas e copolímeros dos mesmos, e ácido poliacrílico, a quantidade de íons de molibdênio e íons de zircônio sendo em cada caso na faixa de 10 a 500 mg/l

(calculada como metal).

[0064] A quantidade de íons de molibdênio aqui está preferivelmente na faixa de 20 a 225 mg/l, mais preferivelmente de 50 a 225 mg/l, e muito preferivelmente de 100 a 225 mg/l, e a quantidade de íons de zircônio está preferivelmente na faixa de 50 a 300 mg/l, mais preferivelmente de 50 a 150 mg/l.

[0065] De acordo com uma modalidade adicionalmente preferida, os íons de metal são íons de cobre. A solução pós-rinsagem compreende preferivelmente estes íons naquele caso em uma concentração de 100 a 500 mg/l, mais preferivelmente de 150 a 225 mg/l.

[0066] De acordo com uma modalidade adicional, a composição pós-rinsagem da invenção compreende pelo menos um polímero selecionado dentre o grupo que consiste das classes de polímero das poliaminas, polietilenoaminas, polianilinas, poli-iminas, polietilenoiminas, politiofenos, e polipirróis, e também misturas e copolímeros dos mesmos.

[0067] O pelo menos um polímero está presente preferivelmente em uma concentração na faixa de 0,1 a 5 g/l, mais preferivelmente de 0,1 a 3 g/l, mais preferivelmente de 0,3 a 2 g/l, e muito preferivelmente na faixa de 0,5 a 1,5 g/l (calculado como polímero puro).

[0068] Os polímeros usados são preferivelmente polímeros catiônicos, especialmente poliaminas, polietilenoaminas, poli-iminas e/ou polietilenoiminas. Particularmente preferido para uso é uma poliamina e/ou poli-imina, muito preferivelmente uma poliamina.

[0069] De acordo com uma terceira modalidade, a composição pós-rinsagem da invenção compreende pelo menos um tipo de íons de metal selecionados dentre o grupo que consiste dos íons de molibdênio, cobre, prata, ouro, paládio, estanho, antimônio, titânio, zircônio, e háfnio, e pelo menos um polímero selecionado dentre o grupo que consiste das classes de polímeros das poliaminas, polietilenoaminas, polianilinas, poli-iminas,

polietilenoiminas, politiofenos, e polipirróis, e também misturas e copolímeros dos mesmos, em cada caso nas faixas de concentração preferidas, mais preferidas, e especialmente preferidas seguintes (polímero calculado como polímero puro, e íons de metal calculados como o metal em questão).

Mo	1 a 1000 mg/l	10 a 500 mg/l	20 a 225 mg/l
Cu	1 a 1000 mg/l	100 a 500 mg/l	150 a 225 mg/l
Ag	1 a 500 mg/l	5 a 300 mg/l	20 a 150 mg/l
Au	1 a 500 mg/l	10 a 300 mg/l	20 a 200 mg/l
Pd	1 a 200 mg/l	5 a 100 mg/l	15 a 60 mg/l
Sn	1 a 500 mg/l	2 a 200 mg/l	3 a 100 mg/l
Sb	1 a 500 mg/l	2 a 200 mg/l	3 a 100 mg/l
Ti	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
Zr	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
Hf	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
Polímero	0,1 g/l a 3 g/l	0,3 g/l a 2 g/l	0,5 a 1,5 g/l

[0070] De acordo com uma modalidade preferida, o pelo menos um polímero é um polímero catiônico, mais particularmente uma poliamina e/ou poli-imina, e os íons de metal são íons de cobre, íons de molibdênio e/ou íons de zircônio, em cada caso nas faixas de contração preferidas, mais preferidas, e especialmente preferidas seguintes (polímero calculado como polímero puro, e íons de metal calculados como o metal em questão).

Mo	1 a 1000 mg/l	10 a 500 mg/l	20 a 225 mg/l
Cu	1 a 1000 mg/l	100 a 500 mg/l	150 a 225 mg/l
Zr	20 a 500 mg/l	50 a 300 mg/l	50 a 150 mg/l
Polímero cat.	0,1 g/l a 3 g/l	0,3 g/l a 2 g/l	0,5 g/l a 1,5 g/l

[0071] A composição pós-rinsagem – especialmente se a superfície metálica é alumínio ou uma liga de alumínio – compreende preferivelmente adicionalmente 20 a 500 mg/l, mais preferivelmente 50 a 300 mg/l e muito preferivelmente 50 a 150 mg/l de Ti, Zr e/ou Hf na forma complexada (calculados como o metal). Os complexos em questão são preferivelmente complexos de fluoro. Além do mais, a composição pós-rinsagem compreende preferivelmente 10 a 500 mg/l, mais preferivelmente 15 a 100 mg/l, e muito preferivelmente 15 a 50 mg/l de fluoreto livre.

[0072] Com preferência particular a composição pós-rinsagem compreende Zr na forma complexada (calculado como o metal) e pelo menos um tipo de íons de metal selecionados dentre o grupo que consiste dos íons de

molibdênio, cobre, prata, ouro, paládio, estanho e antimônio, preferivelmente de molibdênio.

[0073] Uma composição pós-rinsagem compreendendo Ti, Zr e/ou Hf na forma complexada compreende preferivelmente adicionalmente pelo menos um organosilano e/ou pelo menos um produto da hidrólise do mesmo, em outras palavras um organosilanol e/ou pelo menos um produto da condensação do mesmo, em outras palavras um organosiloxano/poliorganosiloxano, em uma faixa de concentração de 5 a 200 mg/l, mais preferivelmente de 10 a 100 mg/l e muito preferivelmente de 20 a 80 mg/l (calculado como Si).

[0074] O pelo menos um organosilano contém preferivelmente pelo menos um grupo amino. Mais preferivelmente o organosilano é um que pode ser hidrolisado em um aminopropilsilanol e/ou em 2-aminoetil-3-aminopropilsilanol, e/ou é uma bis(trimetoxisililpropil)amina.

[0075] O pH da composição pós-rinsagem está preferivelmente na faixa ácida, mais preferivelmente na faixa de 3 a 5, muito preferivelmente na faixa de 3,5 a 5.

[0076] Surpreendentemente foi verificado que a diminuição do pH promove a deposição de íons de molibdênio na superfície metálica revestida com fosfato. No caso de uma solução pós-rinsagem compreendendo íons de molibdênio, por esse motivo, o pH é preferivelmente 3,5 a 4,5 e mais preferivelmente 3,5 a 4,0.

[0077] A composição pós-rinsagem é substancialmente livre de níquel. Ela contém preferivelmente menos do que 0,1 g/l e mais preferivelmente menos do que 0,01 g/l de íons de níquel.

[0078] A composição pós-rinsagem tem preferivelmente uma temperatura na faixa de 15 a 40°C. A superfície metálica é tratada com a composição pós-rinsagem preferivelmente durante 10 a 180 segundos, mais preferivelmente durante 20 a 150 segundos e especialmente preferivelmente

durante 30 a 120 segundos, preferivelmente por meio de imersão ou pulverização.

[0079] A invenção se refere adicionalmente a uma superfície metálica revestida com fosfato que é obténível pelo processo da invenção.

[0080] O processo da invenção permite que a condutividade eléctrica da superfície de metal revestida com fosfato seja ajustada de um modo específico, produzindo poros definidos na camada de fosfato. A condutividade neste caso pode ser alternativamente maior do que, igual a ou menor do que aquela de uma superfície de metal correspondente provida com um revestimento de fosfato contendo níquel.

[0081] A condutividade eléctrica da superfície de metal revestida com fosfato, ajustada com o processo da invenção, pode ser influenciada variando a concentração de um dado íon de metal e/ou polímero na solução pós-rinsagem.

[0082] Então, um material de eletrorevestimento pode ser depositado catodicamente na superfície metálica revestida com fosfato – também tratada com a composição pós-rinsagem -, e um sistema de revestimento aplicado.

[0083] A superfície metálica neste caso, após o tratamento com a composição pós-rinsagem, é opcionalmente rinsada primeiro, preferivelmente com água deionizada, e opcionalmente seca.

[0084] No texto abaixo, a intenção é ilustrar a presente invenção por meio de exemplos de trabalho e exemplos comparativos, que não devem ser interpretados como impondo qualquer restrição.

### **Exemplo comparativo 1**

[0085] Uma placa de teste feita de aço galvanizado eletroliticamente (ZE) foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C que continha 1,3 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l de  $\text{NO}_3^-$  e também 1 g/l de níquel. Nenhuma pós-rinsagem foi realizada. A densidade de corrente  $i$  em  $\text{A}/\text{cm}^2$  foi então medida acima da voltagem  $E$  em

frasco Erlenmeyer de 300 ml. Se a composição de fosfatação contém fluoretos complexos, 2 a 3 g adicionais de cloreto de potássio são adicionados a amostra. A titulação então acontece, usando um medidor de pH e um eletrodo, com 0,1 M de NaOH para um pH de 3,6. A quantidade de 0,1 M de NaOH consumida nesta titulação, em ml por 10 ml da composição de fosfatação, dá o valor do ácido livre (FA) em pontos.

Ácido livre (diluído) (FA (dil.)):

[0046] Para determinação do ácido livre (diluído), 10 ml da composição de fosfatação são pipetados dentro de um recipiente apropriado, tal como um frasco Erlenmeyer de 300 ml. Subsequentemente 150 ml de água DI são adicionados. A titulação acontece, usando um medidor de pH e um eletrodo, com 0,1 M de NaOH para um pH de 4,7. A quantidade de 0,1 M de NaOH consumido nesta titulação, em ml por 10 ml da composição de fosfatação diluída, dá o valor do ácido livre (diluído) (FA (dil.)) em pontos. A partir da diferença em relação ao ácido livre (FA) é possível determinar a quantidade de fluoreto complexo. Se esta diferença é multiplicada por um fator de 0,36, o resultado é a quantidade de fluoreto complexo como  $\text{SiF}_6^{2-}$  em g/l.

Ácido total, Fischer (TAF):

[0047] Seguente a determinação do ácido livre (diluído), a composição de fosfatação diluída, seguinte a adição de solução de oxalato de potássio, é titulada, usando um medidor de pH e um eletrodo, com 0,1 M de NaOH para um pH de 8,9. O consumo de 0,1 M de NaOH neste procedimento, em ml por 10 ml da composição de fosfatação diluída, dá o ácido total, Fischer (TAF) em pontos. Se este número é multiplicado por 0,71, o resultado é a quantidade total de íons de fosfato, calculada como  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ver W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 2005, 3ª edição, pp. 332 ff).

Ácido total (TA):

também, fluoreto simples, fluoreto de sódio, por exemplo, é uma vantagem.

[0032]  $Al^{3+}$  nos sistemas de fosfatação é um veneno para o banho e pode ser removido do sistema pela complexação com fluoreto, na forma de criolita, por exemplo. Fluoretos complexos são adicionados ao banho como “tampões de fluoreto”, já que de outra forma o teor de fluoreto cairia rapidamente e o revestimento não ocorreria mais. O fluoreto, então, suporta a formação da camada de fosfato e conseqüentemente leva indiretamente a um melhoramento na adesão do revestimento e também controle de corrosão. No material galvanizado, além disso, fluoreto complexo ajuda a evitar defeitos tais como manchas pequenas.

[0033] No tratamento de alumínio, em particular, é também vantajoso se a composição de fosfatação contém Fe(III). Preferência é dada neste caso a um teor de Fe(III) na faixa de 0,001 a 0,2 g/l, mais preferivelmente de 0,005 a 0,1 g/l, e muito preferivelmente de 0,01 a 0,05 g/l.

[0034] A composição de fosfatação compreende adicionalmente, preferivelmente pelo menos um acelerador selecionado dentre o grupo que consiste dos compostos seguintes nas faixas de concentração preferidas e mais preferidas seguintes:

Nitroguanidina	0,2 a 3,0 g/l	0,2 a 1,55 g/l
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 a 100 mg/l	15 a 50 mg/l
Nitroguanidina/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2 a 2,0 g/l / 10 a 50 mg/l	0,2 a 1,5 g/l / 15 a 30 mg/l
Nitrito	30 a 300 mg/l	90 a 150 mg/l
Hidroxilamina	0,1 a 5 g/l	0,4 a 3 g/l

[0035] No entanto, com relação à nitroguanidina, uma concentração na faixa de 0,1 a 3,0 g/l já provou ser vantajosa, com relação a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uma concentração na faixa de 5 a 200 mg/l.

[0036] Muito preferivelmente, o pelo menos um acelerador é H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

[0037] Preferivelmente, no entanto, a composição de fosfatação contém menos do que 1 g/l, mais preferivelmente menos do que 0,5 g/l, muito preferivelmente menos do que 0,1 g/l e especialmente preferivelmente menos do que 0,01 g/l de nitrato.

[0038] A razão para isso é que no caso de uma superfície galvanizada,

V aplicada contra um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (ver **Fig. 1: ZE\_Variação11\_2: curva 3**). A medição aconteceu por meio de voltametria de varredura linear (faixa potencial: -1,1 to -0,2 V<sub>ref</sub>; taxa de varredura: 1 mV/s).

[0086] Em todos os exemplos inventivos e comparativos, a densidade de corrente medida  $i$  é dependente da condutividade elétrica do revestimento de conversão. A regra é como se segue: quanto maior a densidade de corrente  $I$  medida, maior a condutividade elétrica do revestimento de conversão também. Medição direta da condutividade elétrica em  $\mu\text{S/cm}$ , do tipo possível em um meio líquido, não pode ser realizada no caso de revestimentos de conversão.

[0087] Presentemente, por esse motivo, a densidade de corrente  $i$  medida para um revestimento de conversão contendo níquel sempre serve como um ponto de referência para relatos feitos acerca da condutividade elétrica de um dado revestimento de conversão.

[0088] A indicação “1E” nas **Figuras 1 a 4** sempre se refere a “10”. Por exemplo, por esse motivo, “1E-4” significa “10<sup>-4</sup>”.

### **Exemplo comparativo 2**

[0089] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 1 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel a 53°C, contendo 1,3 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 16 g/l de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (calculados como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 2 g/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sem uma pós-rinsagem, e subsequentemente a densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem,  $E$  como no exemplo comparativo 1 (ver **Fig. 1. ZE\_Variação1\_1: curva 1; ZE\_Variação1\_3: curva 2**).

[0090] Como pode ser visto a partir da **Fig. 1**, o potencial de resto do sistema livre de níquel (exemplo comparativo 2) é para a esquerda em relação aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 1). A condutividade elétrica é inferior também: os “braços” da curva 1 e também da curva 2 estão localizados em cada caso abaixo da curva 3, isto é, na direção de densidades

de correntes inferiores.

### **Exemplo comparativo 3**

[0091] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 1 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel de acordo com o exemplo comparativo 2. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4. A densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem  $E$  de acordo com o exemplo comparativo 1 (ver **Fig. 2.** ZE\_Varição6\_1: curva 1; ZE\_Varição6\_2: curva 2). Comparação é feita com o exemplo comparativo 1 (**Fig. 2:** ZE\_Varição11\_2: curva 3).

[0092] Como pode ser visto a partir da Fig. 2, o potencial de resto do sistema livre de níquel quando usando uma solução pós-rinsagem contendo  $ZrF_6^{2-}$  (exemplo comparativo 3) é deslocado para esquerda em relação aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 1). A condutividade elétrica também é inferior para o sistema livre de níquel relatado (cf. as observações em relação ao exemplo comparativo 2).

### **Exemplo 1**

[0093] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 1 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel de acordo com o exemplo comparativo 2. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 220 mg/l de íons de cobre, com um pH de cerca de 4. A densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem  $E$  de acordo com o exemplo comparativo 1 (ver **Fig. 3.** ZE\_Varição2\_1: curva 1; ZE\_Varição2\_2: curva 2). Comparação é novamente feita com o comparativo 1 (**Fig. 3:** ZE\_Varição11\_2: curva 3).

[0094] Como pode ser visto a partir da Fig. 3, o potencial de resto do sistema livre de níquel quando usando uma solução pós-rinsagem contendo

íons de cobre (exemplo 1) corresponde aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 1). A condutividade deste sistema livre de níquel é levemente aumentada em relação àquela do sistema contendo níquel.

### **Exemplo 2**

[0095] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 1 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel de acordo com o exemplo comparativo 2. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem que continha cerca de 1 g/l (calculada com base no polímero puro) de poliamina eletricamente condutiva (Lupamin® 9030, fabricante BASF) e tendo um pH de cerca de 4. A densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem  $E$  de acordo com o exemplo comparativo 1 (ver **Fig. 4**. ZE\_Variação3\_1: curva 1; ZE\_Variação3\_2: curva 2). Comparação é feita com o exemplo comparativo 1 (**Fig. 4**: ZE\_Variação11\_2: curva 3).

[0096] Como pode ser visto a partir da **Fig. 4**, o potencial de resto do sistema livre de níquel quando usando uma solução pós-rinsagem contendo um polímero eletricamente condutivo (exemplo 2) corresponde aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 1). A condutividade elétrica do sistema livre de níquel é levemente reduzida em relação a sua contraparte contendo níquel.

### **Exemplo comparativo 4**

[0097] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação contendo 1 g/l de níquel de acordo com o exemplo comparativo 1. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4, e subsequentemente a densidade de corrente  $i$  em  $A/cm^2$  foi medida acima da voltagem  $E$  em V aplicada contra um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (ver **Fig. 5**: EA 173: curva 1). A medição foi

feita por voltametria de varredura linear.

### **Exemplo comparativo 5**

[0098] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 4 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C, contendo 1,2 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 16 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), sem uma pós-rinsagem, e subsequentemente a densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem  $E$  de acordo com o exemplo comparativo 3 (ver **Fig. 5**. EA 167: curva 3; EA 167 2: curva 2).

[0099] Como pode ser visto a partir da **Fig. 5**, o potencial de resto do sistema livre de níquel (exemplo comparativo 5) é deslocado para a direita em relação aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 4). A condutividade elétrica para o sistema contendo níquel é muito inferior, isto sendo atribuível a passivação por meio da solução pós-rinsagem contendo  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .

### **Exemplo 3**

[00100] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 4 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel de acordo com o exemplo comparativo 2. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio, com um pH de cerca de 4. A densidade de corrente  $i$  foi medida acima da voltagem  $E$  de acordo com o exemplo comparativo 1 (ver **Fig. 6**. EA 178: curva 3; EA 178 2: curva 2). Comparação é feita com o exemplo comparativo 3 (**Fig. 6**: EA 173: curva 1).

[00101] Como pode ser visto a partir da **Fig. 6**, o potencial de resto do sistema livre de níquel quando usando uma solução pós-rinsagem contendo  $\text{ZrF}_6^{2-}$  e íons de molibdênio (exemplo 3) corresponde aquele do sistema contendo níquel (exemplo comparativo 4). Através da adição de íons de molibdênio (exemplo 3) na solução pós-rinsagem contendo  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (exemplo

comparativo 4), foi possível aumentar significativamente a condutividade na superfície do substrato.

[00102] Após a fosfatação ter ocorrido, placas de teste de acordo com os exemplos comparativos 1 a 3 (CE1 a CE3) e também exemplos 1 e 2 (E1 e E2) foram revestidas com um material de eletrorevestimento catódico e também com um sistema de revestimento padrão para automóveis (carga, revestimento de base, revestimento transparente) e então submetidas a um teste de corte transversal DIN EN ISO 2409. Em cada caso foram testados 3 painéis de metal, antes e após exposição durante 240 horas a água de condensação (DIN EN ISO 6270-2 CH). Os resultados correspondentes são verificados na **Tab. 1**. Nestes resultados, um resultado de corte transversal de 0 é o melhor, um de 5 o resultado pior. Resultados de 0 e 1 aqui são de qualidade comparável.

**Tabela 1**

Exemplo (Comparativo)	Corte transversal	
	antes da exposição (0-5)	após a exposição (0-5)
CE1	0 / 0 / 0	1 / 1 / 0
CE2	1 / 0 / 0	3 / 1 / 0
CE3	0 / 0 / 1	1 / 5 / 4
E1	1 / 0 / 0	0 / 0 / 1
E2	1 / 1 / 1	1 / 1 / 1

[00103] **Tab. 1** mostra os resultados ruins de CE2 e especialmente de CE3, em cada caso após a exposição, enquanto E1 (íons de cobre) e E2 (poliamina eletrocondutiva) produzem resultados que são bons, e são pelo menos comparáveis ao CE1 (fosfatação contendo níquel).

### **Exemplo comparativo 6**

[00104] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13,5 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l de  $\text{NO}_3^-$  e também 1 g/l de níquel, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$

(calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

#### **Exemplo comparativo 7**

[00105] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 6 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e 0,5 g/l de  $\text{NO}_3^-$ , com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

#### **Exemplo 4**

[00106] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 6 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

#### **Exemplo comparativo 8**

[00107] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 6 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e 0,5 g/l de  $\text{NO}_3^-$ , com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

#### **Exemplo 5**

[00108] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 6 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ),

com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

[00109] Após a fosfatação ter ocorrido, placas de teste de acordo com os exemplos comparativos 6 a 8 (CE6 a CE8) e também exemplos 4 e 5 (E4 e E5) foram revestidas com um material de eletrorevestimento catódico e também com um sistema de revestimento padrão para automóveis (carga, revestimento de base, revestimento transparente) e então submetidas a um teste de corte transversal DIN EN ISO 2409. Em cada caso foram testados 3 painéis de metal, antes e após a exposição durante 240 horas a água de condensação (DIN EN ISO 6270-2 CH). Os resultados correspondentes são encontrados na **Tab. 2**.

**Tabela 2**

Exemplo (Comparativo)	Corte transversal	
	antes da exposição (0-5)	após a exposição (0-5)
CE6	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
CE7	5 / 5 / 5	5 / 5 / 5
E4	1 / 0 / 0	1 / 0 / 1
CE8	5 / 4 / 5	5 / 5 / 5
E5	0 / 1 / 0	1 / 1 / 1

[00110] **Tab. 2** mostra os resultados ruins de CE7 (nitrito acelerado) e também CE8 (peróxido acelerado) em comparação com CE6, enquanto E4 (nitrito acelerado) e E5 (peróxido acelerado) produziram bons resultados – comparados com aqueles para CE6 (fosfatação contendo níquel).

### **Exemplo comparativo 9**

[00111] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13,5 g/l de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (calculados como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3 g/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e também 1 g/l de níquel, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>

(calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo 6**

[00112] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 9 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo comparativo 10**

[00113] Uma placa de teste feita de aço brilhante foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13,5 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l de  $\text{NO}_3^-$  e também 1 g/l de níquel, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo 7**

[00114] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 10 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo comparativo 11**

[00115] Uma placa de teste feita de aço galvanizado eletroliticamente (ZE) foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13,5 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l de  $\text{NO}_3^-$  e

também 1 g/l de níquel, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

### Exemplo 8

[00116] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 11 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $PO_4^{3-}$  (calculados como  $P_2O_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $H_2O_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

[00117] Após a fosfatação ter ocorrido, placas de teste de acordo com os exemplos comparativos 9 a 11 (CE9 a CE11) e também exemplos 6 a 8 (E6 a E8) foram revestidas com um material de eletrorevestimento catódico e também com um sistema de pintura padrão para automóveis (carga, revestimento de base, revestimento transparente) e submetidas ao teste de corte transversal descrito antes acima para CE6 a CE8, E4 e E5. Os resultados são resumidos na **Tab. 3**.

[00118] Além disso, referidas placas de teste foram submetidas a um teste VDA (VDA 621-415), que determinou o dano gradual do revestimento (U) em mm e também o destacamento do revestimento após o impacto de pedra (DIN EN ISO 20567-1, Método C). Um resultado de 0 é o melhor aqui, um resultado de 5 ruim após o impacto da pedra ocorreu. Um número até 1,5 é considerado bom. Os resultados são resumidos igualmente na **Tab. 3**.

**Tabela 3**

Exemplo (Comparativo)	Corte transversal		VDA	
	antes da exposição (0-5)	após a exposição (0-5)	U em mm	impacto de pedra
CE9	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	0,3 / 0,3 / 0,5	0,5 / 0,5 / 0,5
E6	0 / 0 / 1	1 / 1 / 1	0,8 / 1 / 1,3	1 / 1 / 0,5
CE10	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	0,5 / 0,5 / 0,3	1 / 1 / 1
E7	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	0,8 / 0,8 / 0,8	1 / 0,5 / 1
CE11	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0	0,8 / 0,8 / 0,5	0,5 / 0,5 / 0,5

E8	0/0/0	1/0/1	1,5/1,8/1,3	1/1/1
----	-------	-------	-------------	-------

[00119] **Tab. 3** mostra os bons resultados que podem ser alcançados com o processo livre de níquel da invenção tanto em aço galvanizado por imersão a quente (E6) como em aço brilhante (E7) e também em aço galvanizado eletroliticamente (E8). Estes resultados são comparáveis em cada caso com o processo contendo níquel (cf. E6 com CE9, E7 com CE10, e E8 com CE11).

### Exemplo comparativo 12

[00120] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação a 53°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn, 13,5 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l de  $\text{NO}_3^-$  e também 1 g/l de níquel, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

### Exemplo 9

[00121] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 12 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 35°C contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

### Exemplo 10

[00122] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 12 foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e livre de nitrato a 45°C contendo 1,2 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 13 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 50 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e

220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo comparativo 13**

[00123] Uma placa de teste feita de aço brilhante foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo comparativo 12, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo 11**

[00124] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 13 foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo 9, com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $H_2O_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio, com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo 12**

[00125] Uma placa de teste de acordo com o exemplo 13 foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo 10, com aceleração de peróxido (cerca de 50 mg/l de  $H_2O_2$ ). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio, com um pH de cerca de 4.

### **Exemplo comparativo 14**

[00126] Uma placa de teste feita de AA6014 S foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo comparativo 12, com aceleração de nitrito (cerca de 90 mg/l de nitrito). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $ZrF_6^{2-}$  (calculados como Zr), com um pH de cerca de 4.

**Exemplo 13**

[00127] Uma placa de teste de acordo com o exemplo comparativo 14 foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo 9, com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio, com um pH de cerca de 4.

**Exemplo 14**

[00128] Uma placa de teste de acordo com o exemplo comparativo 14 foi revestida usando uma solução de fosfatação de acordo com o exemplo 10, com aceleração de peróxido (cerca de 50 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio, com um pH de cerca de 4.

[00129] Após a fosfatação ter ocorrido, placas de teste de acordo com os exemplos comparativos 12 a 14 (CE12 a CE14) e também exemplos 9 a 14 (E9 a E14) foram revestidas com um material de eletrorevestimento catódico e também com um sistema de revestimento padrão para automóveis (carga, revestimento de base, revestimento transparente).

[00130] As placas de teste dos exemplos comparativos 12 e 13 (CE12 e CE13) e também dos exemplos 9 a 12 (E9 to E12) foram submetidas ao teste VDA descrito antes acima. Os resultados são resumidos na **Tab. 4**.

[00131] As placas de teste do exemplo comparativo 14 (CE14) e também dos exemplos 13 e 14 (E13 e E14), em contraste, foram submetidas a um teste CASS durante 240 horas de acordo com DIN EN ISO 9227. Os resultados são resumidos na **Tab. 5**.

**Tabela 4**

Exemplo (Comparativo)	VDA	
	U em mm	Impacto de pedra
CE12	0,1 / 0,1 / 0,3	0,5 / 0,5 / 0,5
E9	0,8 / 0,8 / 0,3	1,5 / 1,5 / 1,5

E10	0,3 / 0,3 / 0,3	1 / 1 / 1
CE13	0,3 / 0,5 / 0,5	0,5 / 0,5 / 0,5
E11	1 / 0,5 / 1,3	1 / 1,5 / 1,5
E12	1,3 / 1,3 / 1	1 / 1 / 1

**Tabela 5**

Exemplo (Comparativo)	CASS
CE14	0,8 / 0,8 / 0,8
E13	1,5 / 1,5 / 1,5
E14	1,5 / 1,5 / 1,3

**Exemplo 15**

[00132] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e também livre de nitrato a 35°C, contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O valor de ácido da solução de fosfatação foi ajustado para 0,07. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

**Exemplo 16**

[00133] Uma placa de teste feita de aço galvanizado por imersão a quente (EA) foi revestida usando uma solução de fosfatação livre de níquel e também livre de nitrato a 35°C, contendo 1,1 g/l de Zn, 1 g/l de Mn e 17 g/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  (calculados como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com aceleração de peróxido (cerca de 80 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O valor de ácido da solução de fosfatação foi ajustado para 0,05. A placa de teste desse modo revestida foi tratada subsequentemente com uma solução pós-rinsagem contendo cerca de 120 mg/l de  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (calculados como Zr) e 220 mg/l de íons de molibdênio com um pH de cerca de 4.

[00134] Após a fosfatação ter ocorrido, placas de teste de acordo com os exemplos 15 e 16 (E15 e E16) foram revestidas com um material de eletrorevestimento catódico e também com um sistema de revestimento padrão para automóveis (carga, revestimento de base, revestimento transparente), e foram subsequentemente submetidas – como descrito antes

acima – a um teste de corte transversal antes e após a exposição a água de condensação durante 240 horas. Os resultados são resumidos na **Tab. 6**.

Exemplo	Corte transversal	
	antes da exposição (0-5)	após a exposição (0-5)
E15	0 / 0 / 1	3 / 2 / 1
E16	0 / 1 / 0	1 / 1 / 1

[00135] Pode ser visto a partir da **Tab. 6** que os resultados do corte transversal após a exposição a água de condensação podem ser melhorados significativamente através da diminuição do valor de ácido (E16).

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para fosfatação de uma superfície metálica, caracterizado pelo fato de que uma superfície metálica, opcionalmente após limpeza e/ou ativação, é primeiro tratada com uma composição de fosfatação aquosa ácida a qual compreende íons de zinco, íons de manganês, e íons de fosfato, e é opcionalmente rinsada e/ou secada, e é depois disso tratada com uma composição pós-rinsagem aquosa a qual compreende íons de molibdênio como molibdato, em que ambas a composição de fosfatação e a composição pós-rinsagem compreendem menos que 0,3 g/l de íons de níquel.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é pelo menos parcialmente galvanizada.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação compreende 0,5 a 3 g/l de fluoreto complexo, e que o fluoreto complexo é tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) e/ou hexafluorossilicato ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ).

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação compreende  $\text{H}_2\text{O}_2$  como acelerador.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação contém menos que 1 g/l, preferivelmente menos que 0,5 g/l, de nitrato.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação tem um ácido livre na faixa de 0,3 a 2,0, um ácido livre (diluído) na faixa de 0,5 a 8, um ácido total, Fischer na faixa de 12 a 28, um ácido total na faixa de 12 a 45, e um valor de ácido na faixa de 0,01 a 0,2.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação tem um valor de ácido na faixa de 0,03 a 0,065.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de fosfatação tem uma temperatura na faixa de 30 a 50 °C, preferivelmente na faixa de entre 35 e 45 °C.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição pós-rinsagem compreende íons de zircônio.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição pós-rinsagem compreende 20 a 225 mg/l de íons de molibdênio e 50 a 300 mg/l de íons de zircônio.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o pH da composição pós-rinsagem é 3,5 a 4,5, preferivelmente 3,5 a 4,0.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição pós-rinsagem compreende íons de cobre.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a composição pós-rinsagem compreende 100 a 500 mg/l de íons de cobre.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição pós-rinsagem compreende uma poliamina e/ou poli-imina.

15. Superfície metálica revestida com fosfato, caracterizada pelo fato de que é obténível por um método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14.

Figura 1

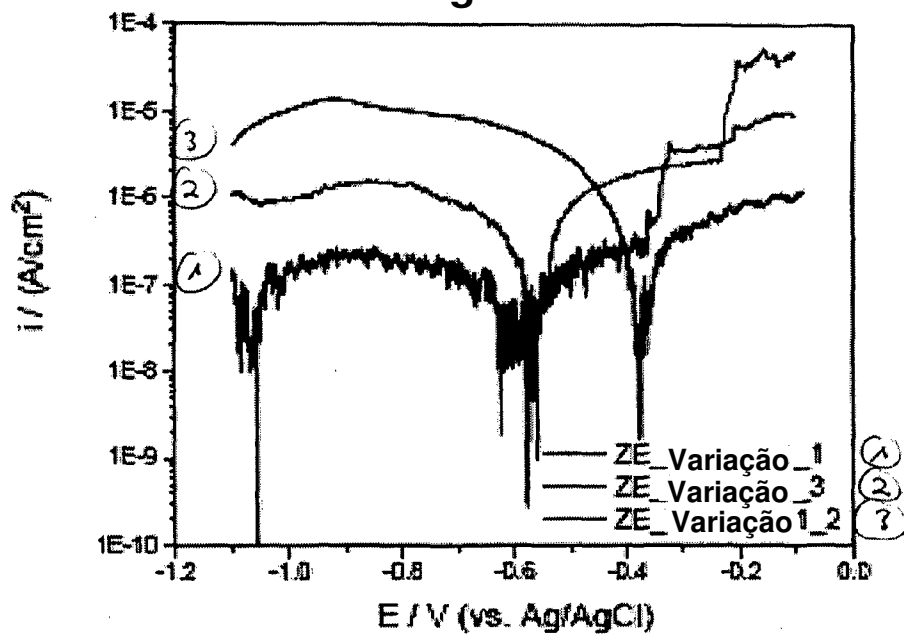


Figura 2

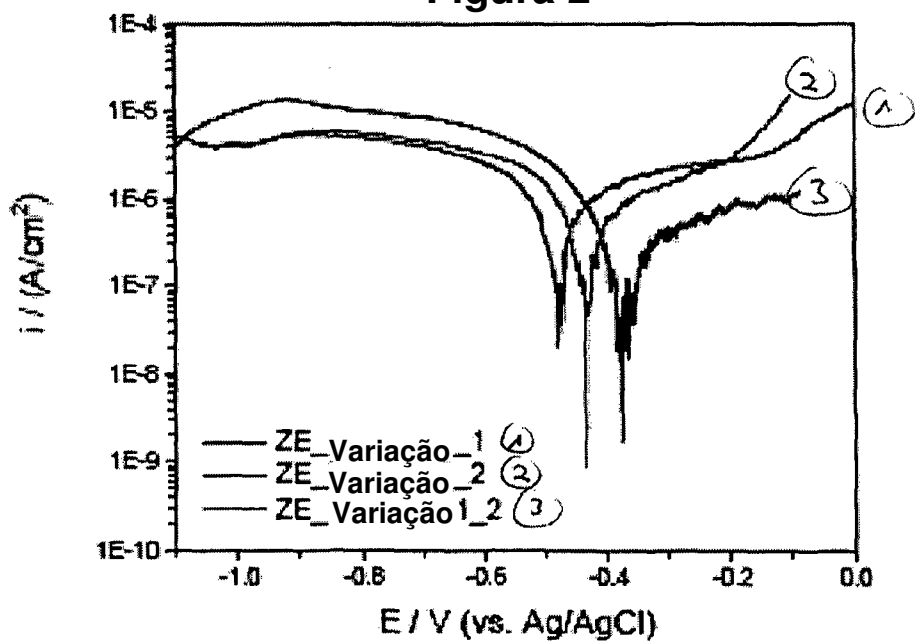


Figura 3

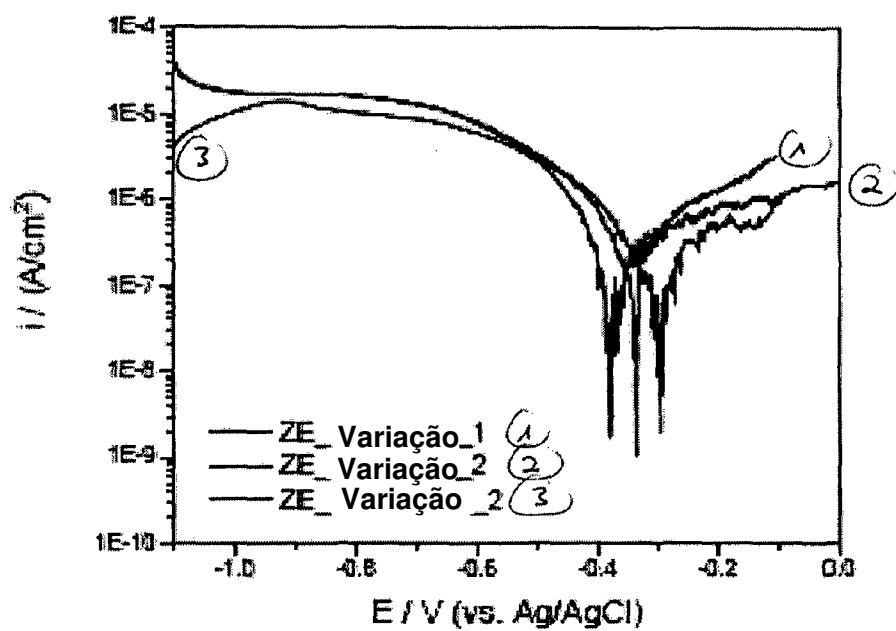


Figura 4

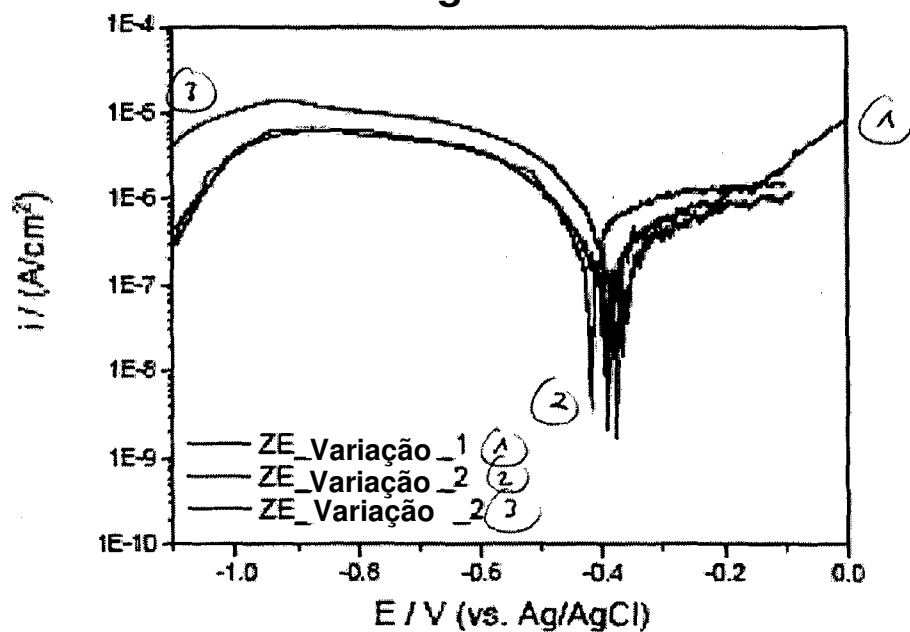


Figura 5

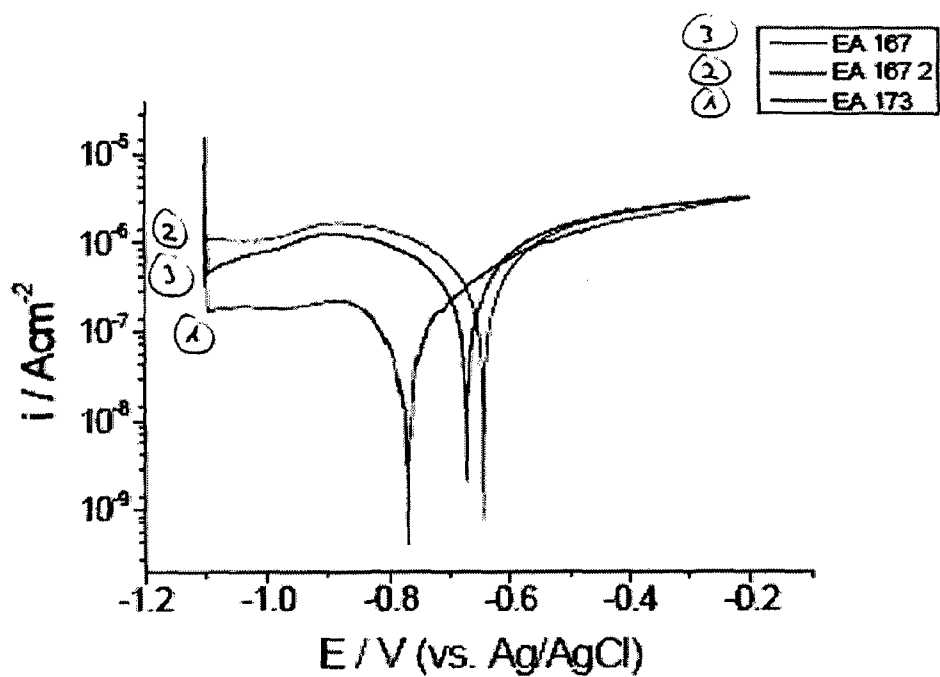


Figura 6

