

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 844**

51 Int. Cl.:

C23C 22/13	(2006.01) C11D 7/36	(2006.01)
C23C 22/18	(2006.01) C23C 22/80	(2006.01)
C23C 22/36	(2006.01) C23G 1/16	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01) C23G 1/18	(2006.01)
C23C 22/83	(2006.01) C11D 11/00	(2006.01)
C11D 1/00	(2006.01) C11D 7/10	(2006.01)
C23G 1/20	(2006.01)	
C11D 7/14	(2006.01)	
C11D 7/16	(2006.01)	
C11D 7/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2018** **PCT/EP2018/073056**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019** **WO19042951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2018** **E 18756454 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023** **EP 3676419**

54 Título: **Procedimiento mejorado para el fosfatado sin níquel de superficies metálicas**

30 Prioridad:

31.08.2017 EP 17188783

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2024

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt, DE

72 Inventor/es:

DAHLENBURG, OLAF;
KOLBERG, THOMAS y
SEIDER, LISA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 966 844 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 mejorado para el fosfatado sin níquel de superficies metálicas

La presente invención se refiere a un procedimiento para el fosfatado esencialmente sin níquel de una superficie metálica, usando una composición limpiadora especial, y el uso de este procedimiento en la industria automotriz.

- 5 A partir del estado de la técnica se conocen recubrimientos de fosfato sobre superficies metálicas. Tales recubrimientos sirven para proteger contra la corrosión las superficies metálicas y además también como promotores de adherencia para capas subsiguientes de barniz.

Tales recubrimientos de fosfato son usados sobre todo en el ámbito de la industria automotriz así como en la industria en general.

- 10 Las capas subsiguientes de barniz son, aparte de barnices en polvo y barnices húmedos, sobre todo barnices de electroinmersión (KTL) depositados catódicamente. Puesto que durante la deposición de KTL tiene que fluir una corriente entre la superficie metálica y el baño de tratamiento, es importante ajustar una conductividad eléctrica definida del recubrimiento de fosfato, para garantizar una deposición eficiente y homogénea.

- 15 Por ello, usualmente se aplican recubrimientos de fosfato mediante una solución de fosfatado que tiene níquel. El níquel depositado al respecto de modo elemental o como componente de aleación, por ejemplo Zn/Ni, proporciona una adecuada conductividad del recubrimiento durante el subsiguiente barnizado por electro inmersión.

Sin embargo, debido a su elevada toxicidad y daño ambiental, los iones níquel ya no son deseados como componente de soluciones de tratamiento y por ello deberían ser evitados tanto como fuese posible o al menos reducidos en su contenido.

- 20 El uso de soluciones de fosfatado sin níquel o pobres en níquel es concretamente conocido en principio. Sin embargo, éstas están limitadas a determinados sustratos, como acero. A partir del documento DE19854431 A1 se conoce una solución de fosfatado sin níquel.

Para los sistemas mencionados pobres en níquel o sin níquel además, para condiciones dadas de deposición KTL y debido a una superficie no óptima de sustrato, pueden resultar malos valores de protección contra la corrosión y de adherencia del barniz.

- 25 Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento con el cual pudiesen fosfatarse esencialmente sin níquel superficies metálicas, en donde pudiesen evitarse las desventajas mencionadas del estado de la técnica.

- 30 Este objetivo es logrado mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y el uso de acuerdo con la reivindicación 10.

Durante el procedimiento de acuerdo con la invención para el fosfatado esencialmente sin níquel de una superficie metálica, se trata una superficie metálica sucesivamente con la siguiente composición:

- 35 i) con una composición limpiadora acuosa alcalina, que contiene por lo menos un silicato soluble en agua y después
ii) con una composición acuosa ácida de fosfatado esencialmente sin níquel, que comprende iones zinc, iones manganeso e iones fosfato.

Definiciones:

Por un lado puede tratarse una superficie metálica no recubierta, sin embargo por otro lado también con el procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse una superficie metálica ya recubierta para conversión. Cuando en lo sucesivo se mencione una "superficie metálica", debería por ello incluirse siempre también una superficie metálica ya recubierta para conversión. Preferiblemente es sin embargo de una superficie metálica no recubierta.

- 40 Se denomina como "composición acuosa", en el sentido de la presente invención, una composición tal que contiene al menos parcialmente, preferiblemente en una parte predominante, es decir, en más de 50 % en peso, de agua como solvente/medio de dispersión. Puede comprender, aparte de componentes disueltos, también componentes en dispersión gruesa. Por consiguiente puede ser, por ejemplo, una emulsión. Sin embargo, preferiblemente se trata de una solución, por consiguiente una composición tal que no contiene componentes en dispersión gruesa.

- 45 Cuando en lo sucesivo se mencione un "silicato soluble en agua" significa un silicato que a 25 °C exhibe una solubilidad en agua (en agua desmineralizada) de por lo menos 1 mg/l, preferiblemente de por lo menos 10 mg/l, más preferiblemente de por lo menos 100 mg/l, más preferiblemente de por lo menos 1 g/l, más preferiblemente de por lo menos 10 g/l, más preferiblemente de por lo menos 100 g/l, más preferiblemente de por lo menos 200 g/l, más preferiblemente de por lo menos 300 g/l y en particular preferiblemente de por lo menos 350 g/l. Al respecto, el silicato puede estar presente también como solución coloidal.

Si una composición contiene menos de 0,01 g/l de iones níquel, en el sentido de la presente invención, debería ser válida como "esencialmente sin níquel".

En el sentido de la presente invención, con "iones fosfato" se indican también hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato y ácido fosfórico. Además deberían incluirse también ácido pirofosfórico y ácido polifosfórico así como todas sus formas parcial y completamente desprotonadas.

Se entiende por "ion metálico", en el sentido de la presente invención, bien sea un catión metálico, un catión metálico complejo o un anión metálico complejo.

La superficie metálica es preferiblemente acero, una aleación de acero, un galvanizado por inmersión en caliente, un galvanizado electrolítico, una aleación de zinc como Zn/Fe o Zn/Mg, aluminio o una aleación de aluminio. El galvanizado por inmersión en caliente así como el galvanizado electrolítico son en cada caso en particular uno tal sobre acero. En particular, la superficie metálica está galvanizada al menos parcialmente.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular medida para aplicaciones en varios metales, en particular para superficies metálicas que, aparte de un galvanizado sobre acero, preferiblemente un galvanizado por inmersión en caliente y un galvanizado electrolítico, contienen aluminio y/o una aleación de aluminio, preferiblemente una aleación de aluminio.

Antes del tratamiento con la composición de fosfatado acida, acuosa, esencialmente sin níquel (paso ii), de acuerdo con la invención la superficie metálica es limpiada, en particular desengrasada, primero en una composición limpiadora acuosa alcalina (paso i). Para ello puede usarse, dado el caso, también adicionalmente una composición ácida o neutra de decapado.

La composición limpiadora puede ser obtenida al respecto a partir de un concentrado, mediante dilución con un solvente adecuado, preferiblemente con agua, preferiblemente en un factor entre 1,5 y 1000, más preferiblemente entre 50 y 200 y, si es necesario, adición de una sustancia que modifica el valor de pH.

El por lo menos un silicato soluble en agua presente en la composición limpiadora causa un mejor efecto limpiador y reduce el ataque de decapado en el baño limpiador (efecto inhibidor).

El por lo menos un silicato soluble en agua comprende en este caso de acuerdo con la invención por lo menos un vidrio soluble, en particular un vidrio soluble de litio, un vidrio soluble de sosa y/o un vidrio soluble de potasa, en particular preferiblemente un vidrio soluble de sosa y/o un vidrio soluble de potasa, y/o por lo menos un metasilicato como por ejemplo metasilicato de disodio (Na_2SiO_3).

En particular, preferiblemente el por lo menos un silicato soluble en agua comprende un vidrio soluble de sosa o un vidrio soluble de potasa.

El vidrio soluble de sosa es preferiblemente uno tal con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ en el intervalo de 1 a 4. El vidrio soluble de potasa es así mismo preferiblemente uno tal con una relación molar $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ en el intervalo de 1 a 4.

El por lo menos un silicato soluble en agua está presente de acuerdo con la invención en una concentración total en el intervalo de 0,01 a 15 g/l, preferiblemente de 0,2 a 13 g/l y en particular preferiblemente de 0,5 a 10 g/l.

La composición limpiadora puede contener, aparte del por lo menos un silicato soluble en agua, por lo menos un tensioactivo catiónico, no iónico y/o aniónico y/u otras adicciones, en particular formador de complejos, agentes oxidantes, aceites y/o sustancias auxiliares como por ejemplo promotor de disolución, borato y/o carbonato.

La adición de por lo menos un formador de complejos y/o por lo menos un agente oxidante ha probado ser ventajosa respecto a los valores alcanzados de protección contra la corrosión y de adherencia del barniz, y por ello es preferida.

Los formadores de complejos presentes en la composición limpiadora causan al respecto una formación de complejos con la dureza del agua y los cationes disueltos, que se disuelven por el ataque de decapado o están presentes en el baño limpiador.

Los formadores preferidos de complejos son al respecto por un lado formadores de complejos que tienen fósforo.

Estos son en particular formadores de complejos a base de fosfato - preferiblemente a su vez fosfatos condensados como por ejemplo pirofosfatos, tripolifosfatos y otros polifosfatos - así como ácidos fosfónicos como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP) y sus sales.

Los formadores de complejos que tienen fósforo, en particular los formadores de complejos a base de fosfato, están presentes preferiblemente en una concentración total en el intervalo de 0,01 a 15 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 13 g/l y en particular preferiblemente de 0,1 a 10 g/l (calculado como pirofosfato de tetrapotasio).

Los formadores preferidos de complejos son por otro lado ácidos hidroxicarboxílicos, que exhiben al menos un grupo hidroxilo así como al menos un grupo carboxilo, y sus sales, en particular ácidos de azúcar y sus sales, en particular

preferiblemente heptonato y gluconato. Muy en particular preferiblemente, es gluconato. Tales formadores de complejos están presentes preferiblemente en una concentración total en el intervalo de 0,01 a 6 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 5 g/l y en particular preferiblemente de 0,1 a 4 g/l (calculado como gluconato de sodio).

- 5 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la composición limpiadora contiene por lo menos un formador de complejos que tiene fósforo, en particular un pirofosfato y/o un tripolifosfato, y por lo menos un ácido hidroxicarboxílico o su sal, en particular gluconato. Las combinaciones preferidas muy en particular son al respecto:

- i) pirofosfato de tetrapotasio y gluconato,
- ii) tripolifosfato de pentasodio y gluconato.

- 10 Un agente oxidante preferido es nitrito. El agente oxidante está presente preferiblemente en una concentración total en el intervalo de 10 a 100 mg/l, en particular preferiblemente de 20 a 50 mg/l (calculada como nitrito).

A las composiciones limpiadoras no se añaden preferiblemente iones hierro, en particular iones hierro (III). Los iones hierro dado el caso presentes en el baño limpiador provienen en este caso exclusivamente de la superficie metálica tratada.

- 15 Para el ajuste de la alcalinidad de la composición limpiadora pueden usarse, por un lado, en particular sosa cáustica, potasa cáustica, soda cáustica o hidróxido de potasio, por otro lado en particular ácido fosfórico.

El valor de pH de la composición limpiadora está al respecto de acuerdo con la invención en el intervalo de 10,7 a 12,0, preferiblemente de 11,0 a 12,0, más preferiblemente de 11,3 a 12,0 y en particular preferiblemente en el intervalo de 11,5 a 12,0.

- 20 La composición limpiadora exhibe preferiblemente una temperatura en el intervalo de 35 a 70, más preferiblemente de 40 a 65 y en particular preferiblemente de 45 a 60 °C. El tratamiento de la superficie metálica con la composición limpiadora ocurre preferiblemente durante 30 a 600, en particular preferiblemente durante 60 a 480 y muy en particular preferiblemente durante 90 a 360 segundos, preferiblemente por inmersión o atomización, o la combinación de ambas.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la superficie metálica es salpicada en primera instancia durante 30 a 90 segundos con la composición limpiadora y a continuación sumergida durante 100 a 300 segundos en ésta.

- 25 Después de la limpieza/decapado y antes del tratamiento de la superficie metálica con la composición de fosfatado, tiene lugar de modo ventajoso aún por lo menos un enjuague con agua de la superficie metálica, dado el caso, también puede añadirse un aditivo disuelto en agua como por ejemplo un nitrito o tensioactivo.

- 30 Antes del tratamiento de la superficie metálica con la composición de fosfatado, es ventajoso además tratar la superficie metálica todavía con una composición de activación. La composición de activación sirve para depositar una multiplicidad de partículas de fosfato de máxima finura, como cristales de inoculación sobre la superficie metálica. Estos ayudan en el paso siguiente del procedimiento, en el contacto con la composición de fosfatado - preferiblemente sin enjuague intermedio - a formar una capa en particular cristalina de fosfato con un número tan alto como sea posible de cristales de fosfato finos, dispuestos de manera compacta o una capa de fosfato ampliamente cerrada.

- 35 Como composiciones de activación entran en consideración al respecto en particular composiciones alcalinas a base de fosfato de titanio o fosfato de zinc.

Sin embargo también puede ser ventajoso añadir agentes de activación ya a la composición limpiadora, en particular fosfato de titanio o fosfato de zinc, por consiguiente realizar la limpieza y activación en un paso.

La composición de fosfatado acuosa ácida esencialmente sin níquel comprende iones zinc, iones manganeso así como iones fosfato.

- 40 La composición de fosfatado puede ser obtenida al respecto a partir de un concentrado, mediante dilución con un solvente adecuado, preferiblemente con agua, en un factor entre 1,5 y 100, preferiblemente entre 5 y 50, y en caso de requerirse, adición de una sustancia que modifica el valor de pH.

La composición de fosfatado comprende preferiblemente los siguientes componentes, en los siguientes intervalos preferidos y particularmente preferidos de concentración:

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 ₂ O ₅)	8 a 25 g/l	10 a 18 g/l

Fluoruro libre	30 a 250 mg/l	50 a 180 mg/l
Fluoruro complejo (calculado por ejemplo como SiF_6^{2-} y/o BF_4^-)	0 a 5 g/l	0,5 a 3 g/l

Respecto a los iones manganeso se ha destacado como ventajosa sin embargo ya una concentración en el intervalo de 0,3 a 2,5 g/l, respecto al fluoruro libre una concentración en el intervalo de 10 a 250 mg/l.

El fluoruro complejo es preferiblemente tetrafluoroborato (BF_4^-) y/o hexafluorosilicato (SiF_6^{2-}).

- 5 Sobre todo durante el tratamiento de aluminio y/o material galvanizado es ventajoso un contenido de fluoruro complejo y de fluoruro simple, por ejemplo fluoruro de sodio, en la composición de fosfatado.

10 El Al^{3+} es un veneno del baño en sistemas de fosfatado y puede ser eliminado del sistema mediante formación de complejos con fluoruro, por ejemplo como criolita. Los fluoruros complejos son añadidos al baño como "amortiguador de fluoruro", puesto que de otro modo el contenido de fluoruro caería rápidamente y ya no tendría lugar un recubrimiento. De este modo el fluoruro soporta la formación de la capa de fosfato y conduce con ello indirectamente también a un mejoramiento de la adherencia del barniz, así como de la protección contra la corrosión. El fluoruro complejo ayuda además a evitar errores, como lunares, sobre material galvanizado.

15 En particular durante el tratamiento de aluminio es ventajoso además si la composición de fosfatado exhibe un contenido de iones hierro (III). Los iones hierro (III) son añadidos preferiblemente a la composición de fosfatado. En este caso se prefiere una cantidad de adición de iones hierro (III) en el intervalo de 0,001 a 0,2 g/l, más preferiblemente de 0,001 a 0,1 g/l, más preferiblemente de 0,005 a 0,1 g/l, en particular preferiblemente de 0,005 a 0,05 g/l y muy en particular preferiblemente de 0,005 a 0,02 g/l.

20 Además, la composición de fosfatado contiene preferiblemente por lo menos un acelerante elegido de entre el grupo consistente en los siguientes compuestos, en los siguientes intervalos de concentración preferidos y particularmente preferidos:

Nitroguanidina	0,2 a 3,0 g/l	0,2 a 1,55 g/l
H_2O_2	10 a 100 mg/l	15 a 50 mg/l
Nitroguanidina / H_2O_2	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

Respecto a la nitroguanidina se ha resaltado como ventajosa sin embargo ya una concentración en el intervalo de 0,1 a 3,0 g/l, respecto al H_2O_2 una concentración en el intervalo de 5 a 200 mg/l.

Muy en particular preferiblemente el por lo menos un acelerante es H_2O_2 .

- 25 Preferiblemente, la composición de fosfatado contiene sin embargo menos de 1 g/l, más preferiblemente menos de 0,5 g/l, en particular preferiblemente menos de 0,2 g/l y muy en particular preferiblemente menos de 0,1 g/l de nitrato.

30 En particular en una superficie galvanizada, el nitrato en la composición de fosfatado causa una aceleración adicional de la reacción de formación de capa, lo cual conduce a más bajos pesos de capa, pero sobre todo disminuye la introducción de manganeso en el cristal. Sin embargo, si el contenido de manganeso del recubrimiento de fosfato es muy bajo, esto va en contra de su resistencia contra los álcalis.

35 La resistencia a los álcalis juega a su vez un papel decisivo para una subsiguiente deposición de barniz por electroinmersión catódica. En este caso, en la superficie del sustrato ocurre una escisión electrolítica de agua: se forman iones hidróxido. Esto conduce a que aumente el valor de pH en la interfaz del sustrato. Incluso, el barniz de electroinmersión puede aglomerarse y depositarse por ello. No obstante, el valor aumentado de pH puede deteriorar también la capa de fosfato cristalino.

La composición de fosfatado exhibe preferiblemente una temperatura en el intervalo de 30 a 55 °C.

Además, la composición de fosfatado se caracteriza por el siguiente intervalo preferido y particularmente preferido de parámetros:

FS	0,3 a 2,0	0,7 a 1,6
FS (dil.)	0,5 a 8	1 a 6
GSF	12 a 28	22 a 26
GS	12 a 45	18 a 35
Valor S	0,01 a 0,2	0,03 a 0,15
Temperatura	30 a 50 °C	35 a 45 °C

Respecto al parámetro de FS se ha resaltado como ventajoso sin embargo ya un valor en el intervalo de 0,2 a 2,5, respecto a la temperatura uno tal en el intervalo de 30 a 55 °C.

- 5 En este caso "FS" representa ácido libre, "FS (dil.)" representa ácido libre (diluido), "GSF" representa ácido total de acuerdo con Fischer, "GS" representa ácido total y "valor S" representa valor ácido.

La determinación de estos parámetros es ejecutada en el marco de los controles analíticos de las sustancias químicas de fosfatado y sirve para la vigilancia continua del baño de fosfatado que está en trabajo (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8, p. 332 ss.):

Ácido libre (FS):

- 10 (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8.1, pp. 333-334)

- 15 Para la determinación del ácido libre se toman con pipeta 10 ml de la composición de fosfatado en un recipiente adecuado, por ejemplo un matraz Erlenmeyer de 300 ml. Si la composición de fosfatado contiene fluoruros complejos, se añaden a la muestra 2-3 g de cloruro de potasio. A continuación, mediante el uso de un medidor de pH y un electrodo, se titula con NaOH 0,1 M hasta un valor de pH de 3,6. La cantidad consumida al respecto de NaOH 0,1 M en ml por 10 ml de la composición de fosfatado da como resultado el valor de ácido libre (FS) en puntos.

Ácido libre (diluido) (FS (dil.)):

(véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8.1, pp. 333-334)

- 20 Para la determinación del ácido libre (diluido) se toman con pipeta 10 ml de la composición de fosfatado en un recipiente adecuado, por ejemplo en un matraz Erlenmeyer de 300 ml. A continuación se añaden 150 ml de agua desmineralizada. Mediante el uso de un medidor de pH y de un electrodo, se titula con NaOH 0,1 M hasta un valor de pH de 4,7. La cantidad consumida al respecto de NaOH 0,1 M en ml por cada 10 ml composición de fosfatado diluida da como resultado el valor del ácido libre (diluido) (FS (dil.)) en puntos. Mediante la diferencia respecto al ácido libre (FS) puede determinarse el contenido de fluoruro complejo. Cuando se multiplica esta diferencia por el factor 0,36, se tiene como resultado el contenido de fluoruro complejo como SiF_6^{2-} en g/l.

Ácido total de acuerdo con Fischer (GSF):

(véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8.2, pp. 334-336)

- 30 A continuación de la determinación del ácido libre (diluido), se titula la composición de fosfatado diluida, después de la adición de solución de oxalato de potasio, usando un medidor de pH y un electrodo, con NaOH 0,1 M hasta un valor de pH de 8,9. El consumo de NaOH 0,1 M en ml por cada 10 ml de la composición de fosfatado diluida da como resultado al respecto el ácido total de acuerdo con Fischer (GSF) en puntos. Cuando se multiplica este valor por 0,71, se tiene como resultado el contenido total de iones fosfato calculado como P_2O_5 .

- 35 Ácido total (GS):

(véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8.3, pp. 336-338)

- 40 El ácido total (GS) es la suma de los cationes divalentes presentes así como de los ácidos fosfóricos libres y enlazados (estos últimos son fosfatos). Es determinado mediante el consumo de NaOH 0,1 M usando un medidor de pH y un electrodo. Para ello se toman con pipeta 10 ml de la composición de fosfatado en un recipiente adecuado, por ejemplo

un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se diluye con 25 ml de agua desmineralizada. A continuación se titula con NaOH 0,1 M hasta un valor de pH de 9. El consumo en ml por cada 10 ml de la composición de fosfatado diluida corresponde al respecto al número de puntos del ácido total (GS).

Valor ácido(Valor S):

- 5 (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", editorial Eugen G. Leuze, 3a edición, 2005, capítulo 8.4, S. 338)

El denominado valor ácido (Valor S) representa la relación FS:GSF y es el resultado de la división del valor del ácido libre (FS) por el valor del ácido total de acuerdo con Fischer (GSF).

- 10 Fue sorprendente el mejoramiento adicional de la adherencia del barniz, en particular sobre superficies galvanizadas por inmersión en caliente, mediante el ajuste del valor ácido en el intervalo de 0,03 a 0,065, en particular en el intervalo de 0,04 a 0,06.

Se ha enfatizado que de manera sorprendente en particular en el caso de acero o de un galvanizado por inmersión en caliente como superficie metálica, una temperatura de la composición de fosfatado de menos de 45 °C, preferiblemente en el intervalo entre 35 y 45 °C conduce a valores mejorados adicionalmente de corrosión y de adherencia del barniz.

- 15 El tratamiento de la superficie metálica con la composición de fosfatado ocurre preferiblemente durante 30 a 480, en particular preferiblemente durante 60 a 300 y muy particular preferiblemente durante 90 a 240 segundos, preferiblemente mediante inmersión o atomización.

- 20 Mediante el tratamiento de la superficie metálica con la composición de fosfatado se alcanzan, dependiendo de la superficie tratada, los siguientes pesos de capa de fosfato de zinc preferidos y particularmente preferidos sobre la superficie metálica (determinado mediante análisis de fluorescencia de Röntgen (RFA)):

Superficie tratada	Peso de capa de fosfato de zinc (g/m ²)	
Acero	0,5 a 6	1 a 5
Galvanizado por inmersión en caliente	1,0 a 6	1,5 a 5
Galvanizado electrolítico	1,0 a 6	1,5 a 5
Aluminio	0,5 a 6	1 a 5

Preferiblemente se enjuaga la superficie metálica después del tratamiento con la composición de fosfatado, más preferiblemente se enjuaga con agua desmineralizada o agua municipal.

- 25 De acuerdo con la invención, se trata la superficie metálica ya tratada con la composición de fosfatado, por consiguiente recubierta con fosfato, todavía con una composición acuosa de enjuague posterior. Al respecto, antes del tratamiento con la composición de enjuague posterior, dado el caso, se seca la superficie metálica.

Al respecto, la composición de enjuague posterior puede ser obtenida a partir de un concentrado, mediante dilución con un solvente adecuado, preferiblemente con agua, en un factor entre 1,5 y 1000, preferiblemente entre 5 y 700, y en caso de ser necesario adición de una sustancia que modifica el valor de pH.

- 30 Mediante el tratamiento con la composición de enjuague posterior se ajusta de manera focalizada la conductividad eléctrica de la superficie metálica recubierta con fosfato, por la generación de foros definidos en la capa de fosfato. Al respecto, la conductividad puede ser mayor, igual o menor que la correspondiente con la de una superficie metálica dotada con recubrimiento de fosfato que tiene níquel.

- 35 La conductividad eléctrica ajustada de la superficie metálica recubierta con fosfato es influida al respecto por la variación de la concentración de un ion metálico o polímero dado en la composición de enjuague posterior.

De acuerdo con una forma de realización, la composición de enjuague posterior contiene por lo menos un tipo de iones metálicos elegidos de entre el grupo consistente en los iones de los siguientes metales, en los siguientes intervalos de concentración preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos (todos calculados como el correspondiente metal):

Mo	1 a 500 mg/l	10 a 250 mg/l	20 a 150 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

Los iones metálicos presentes en la composición de enjuague posterior se depositan bien sea en forma de una sal, que contiene el correspondiente catión metálico (por ejemplo molibdeno o estaño) preferiblemente en por lo menos dos estados de oxidación - en particular en forma de un óxido-hidróxido, de un hidróxido, de una espinela o de una espinela defectuosa - o en estado elemental, sobre la superficie que va a ser tratada (por ejemplo cobre, plata, oro o paladio).

De acuerdo con la invención, los iones metálicos son iones molibdeno. Estos son añadidos preferiblemente como molibdato, más preferiblemente como heptamolibdato de amonio y en particular preferiblemente como heptamolibdato de amonio $\times 7 \text{ H}_2\text{O}$, a la composición de enjuague posterior. Los iones molibdeno pueden ser añadidos también como molibdato de sodio.

Sin embargo, los iones molibdeno pueden ser añadidos a la composición de enjuague posterior, por ejemplo también en forma de por lo menos una sal que contiene cationes molibdeno, como cloruro de molibdeno, y después ser oxidados mediante un agente oxidante adecuado, por ejemplo mediante el acelerante descrito posteriormente, hasta molibdato. En un caso así, la composición de enjuague posterior contiene incluso un agente oxidante correspondiente.

De acuerdo con la invención, contiene iones molibdeno en combinación con iones zirconio así como, dado el caso, un polímero o copolímero, en particular elegido de entre el grupo consistente en las clases de polímero de las poliaminas, polietilenaminas, polianilinas, poliiminas, polietileniminas, politiofenos y polipirroles y sus mezclas y copolimerizados y ácido poliacrílico, en donde el contenido de iones molibdeno e iones zirconio está en cada caso en el intervalo de 10 a 500 mg/l (calculado como metal).

Preferiblemente, el contenido de iones molibdeno está al respecto en el intervalo de 20 a 150 mg/l, en particular preferiblemente de 25 a 100 mg/l y muy en particular preferiblemente de 30 a 75 mg/l y el contenido de iones zirconio está en el intervalo de 50 a 300 mg/l, en particular preferiblemente de 50 a 150 mg/l.

Preferiblemente, en la solución de enjuague posterior están presentes adicionalmente iones cobre.

Preferiblemente la solución de enjuague posterior contiene éstos entonces en una concentración de 100 a 500 mg/l, más preferiblemente de 150 a 225 mg/l. De acuerdo con otra forma de realización, la composición de enjuague posterior de acuerdo con la invención contiene por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en las clases de polímero de las poliaminas, polietilenaminas, polianilinas, poliiminas, polietileniminas, politiofenos y polipirroles así como sus mezclas y copolimerizados.

El por lo menos un polímero está presente al respecto preferiblemente en una concentración en el intervalo de 0,1 a 5 g/l, más preferiblemente de 0,1 a 3 g/l, más preferiblemente de 0,3 a 2 g/l y en particular preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 g/l (calculado como polímero puro).

Como polímeros se usan preferiblemente polímeros catiónicos, en particular poliaminas, polietilenaminas, poliiminas y/o polietileniminas. En particular, se usa preferiblemente una poliamina y/o poliimina, muy en particular preferiblemente una poliamina.

De acuerdo con una tercera forma de realización, no de acuerdo con la invención, la composición de enjuague posterior de acuerdo con la invención contiene por lo menos un tipo de iones metálicos elegidos de entre el grupo consistente en los iones de molibdeno, cobre, plata, oro, paladio, estaño, antimonio, titanio, zirconio y hafnio y por lo menos un

polímero elegido de entre el grupo consistente en las clases de polímero de las poliaminas, polietilenaminas, polianilinas, poliiminas, polietileniminas, politiofenos y polipirroles así como sus mezclas y copolimerizados, en cada caso en los siguientes intervalos de concentración preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos (calculado como polímero puro e iones metálicos calculados como el correspondiente metal).

Mo	1 a 500 mg/l	10 a 250 mg/l	20 a 150 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

5

Opcionalmente, el por lo menos un polímero es un polímero catiónico, en particular es una poliamina y/o poliimina, y los iones metálicos son iones cobre, iones molibdeno y/o iones zirconio, en cada caso en los siguientes intervalos de concentración preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos (polímero calculado como polímero puro e iones metálicos calculados como el correspondiente metal).

Mo	1 a 500 mg/l	10 a 250 mg/l	20 a 150 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

10

La composición de enjuague posterior comprende - en particular, cuando la superficie metálica es aluminio o una aleación de aluminio - preferiblemente adicionalmente 20 a 500 mg/l, más preferiblemente 50 a 300 mg/l y en particular preferiblemente 50 a 150 mg/l de Ti, Zr y/o en forma de complejo (calculados como metal). Al respecto, se trata preferiblemente de complejos de flúor. Además, la composición de enjuague posterior comprende preferiblemente 10 a 500 mg/l, más preferiblemente 15 a 100 mg/l y en particular preferiblemente 15 a 50 mg/l de fluoruro libre. En particular, preferiblemente la composición de enjuague posterior contiene Zr en forma de complejo (calculado como metal) y por lo menos un tipo de iones metálicos elegidos de entre el grupo consistente en los iones de molibdeno, cobre, plata, oro, paladio, estaño y antimonio, preferiblemente de molibdeno.

15

El valor de pH de la composición de enjuague posterior está preferiblemente en el intervalo ácido, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 5, en particular preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 5. De modo sorprendente se encontró que la disminución del valor de pH promueve la deposición de iones molibdeno sobre la superficie metálica recubierta con fosfato. Para una solución de enjuague posterior que contiene iones molibdeno, el valor de pH es preferiblemente 3,5 a 4,5 y en particular preferiblemente 3,5 a 4,0.

20

La composición de enjuague posterior es esencialmente sin níquel. Preferiblemente contiene menos de 0,1 g/l y en particular preferiblemente menos de 0,01 g/l de iones níquel.

25

La composición de enjuague posterior exhibe preferiblemente una temperatura en el intervalo de 15 a 40 °C. El tratamiento de la superficie metálica con la composición de enjuague posterior ocurre preferiblemente durante 10 a 180, en particular preferiblemente durante 20 a 150 y muy particular, preferiblemente durante 30 a 120 segundos, preferiblemente mediante inmersión o atomización.

- 5 Sobre la superficie metálica recubierta con fosfato - así como la, dado el caso, tratada con la composición de enjuague posterior - puede depositarse entonces catódicamente un barniz por electroinmersión y puede aplicarse una estructura de barniz.

Al respecto, dado el caso, después del tratamiento con la composición de enjuague posterior se enjuaga en primera instancia a superficie metálica, preferiblemente con agua desmineralizada, y, dado el caso, se seca.

- 10 La presente divulgación se refiere además a la composición limpiadora alcalina, acuosa descrita anteriormente aunque no reivindicada, que contiene por lo menos un silicato soluble en agua, así como el concentrado descrito en el pasaje correspondiente, a partir del cual es obtenible esta composición limpiadora.

La divulgación se refiere además a una superficie metálica recubierta con fosfato no reivindicada, que es obtenible con el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 15 Finalmente, la invención se refiere todavía al uso del procedimiento en el ámbito de los automóviles, de los proveedores de automóviles o de la industria en general.

A continuación, debería ilustrarse la presente invención mediante ejemplos de realización y ejemplos comparativos que no deben entenderse como limitantes.

Ejemplos

- 20 i) Preparación de baños de limpieza y de fosfatado:

Mediante la mezcla de los componentes en agua desmineralizada, dado el caso, ajuste del valor de pH con ácido fosfórico (baño A limpiador) y subsiguiente dilución de la mezcla en el factor 50 a 70, se prepararon los siguientes baños limpiadores:

	Baño limpiador				
	A	B	C	D	E
Componente	Contenido (g/l)				
Vidrio soluble de Na	-	2,6	2,6	-	2,4
Vidrio soluble de K	-	-	-	3,1	-
Pirofosfato de K	1	2	2	-	-
Tripolifosfato de Na	-	-	-	0,5	-
Tripolifosfato de K	-	-	-	-	0,8
Ácido fosfórico	-	-	-	-	1,5
Ácido fosfónico	0,1	-	-	-	-
Na-Gluconato de Na	-	-	0,4	-	-
Ácido bórico	-	-	-	-	2,0
Nitrito de Na	-	-	0,02	-	-
KOH (90 %)	4,4	6	6	4,5	5,6
Ajuste de pH	sí	no	no	no	no

	Baño limpiador				
	A	B	C	D	E
Componente	Contenido (g/l)				
Valor de pH	10,5	11,6	11,6	11,2	11,3

- 5 Se prepararon además el baño F limpiador y el baño G limpiador. Al respecto, el baño F limpiador era idéntico al baño B limpiador con excepción del valor de pH de 10,5, mientras el baño G limpiador era idéntico al baño E limpiador con excepción del valor de pH de 10,5. El valor de pH fue ajustado en el baño F limpiador y también en el G con ácido fosfórico.

Mediante mezcla de los componentes en agua desmineralizada (el zinc, níquel y manganeso son añadidos como nitratos o fosfatos) y ajuste del Valor S mediante disminución del ácido libre (FS) con soda cáustica, se prepararon los siguientes baños de fosfatado sin níquel:

	Baño de fosfatado		
	A'	B'	C'
Componente	Contenido (g/l)		
Zn	1,3	1,3	1,3
Ni	1	0	0
Mn	1,0	1,0	1,5
Fosfato (calculado como P ₂ O ₅)	13	13,5	15
Fluoruro libre	0,08	0,08	0,07
BF ₄ ⁻	1,0	1,0	1,0
Nitrato	3	-	0,05
Valor S	0,08	0,06	0,07

- 10 Mediante mezcla de H₂ZrF₆ y heptamolibdato de amonio en agua desmineralizada y ajuste del valor de pH con solución diluida de amoníaco, se preparó el siguiente baño de enjuague posterior:

Componente	Contenido (mg/l)
Zr	130
Mo	50
valor de pH	4

ii) Tratamiento de chapas de prueba:

- 15 Se sumergieron en uno de los baños A a D limpiadores chapas de prueba de acero galvanizado por inmersión en caliente (EA), acero galvanizado electrolíticamente (G) así como la aleación de aluminio AA 6014 (Al), durante 300 segundos a 60 °C y después de ello durante 30 segundos a 25 °C en un baño de activación que contenía 0,6 g/l de

fosfato de zinc. Después de ello, las chapas de prueba fueron sumergidas durante 180 segundos a 45 °C en uno de los baños A' a C' de fosfatado y después de ello durante 30 segundos a 25 °C en el baño de enjuague posterior descrito anteriormente. Después del enjuague básico con agua desmineralizada se recubrieron las chapas de prueba todavía con un barniz de electroinmersión catódica y con una estructura de barniz estándar para automóviles (agente de relleno, barniz base, barniz transparente).

iii) pruebas de protección contra la corrosión y adherencia del barniz:

A continuación las placas de prueba así tratadas previamente y barnizadas fueron sometidas a una prueba de corte en rejilla de acuerdo con DIN EN ISO 2409. Se probaron en cada caso 3 chapas antes y después de la carga, durante 240 horas con agua condensada (DIN EN ISO 6270-2 CH).

En la Tab. 1 se encuentran los resultados correspondientes (valores promedio). Un resultado de corte en rejilla de 0 es en este caso el mejor, uno tal de 5 es el peor valor. Al respecto, valores de 0 y 1 son comparativamente buenos.

Tabla 1

Ej. (comp.)	Sust.	Limp.	Fosf.	Corte en rejilla	
				antes de la carga	después de la carga
VB1	EA	A	A'	1,0	1,0
VB2		A	B'	3,3	5,0
B1		C	B'	1,0	3,0
B6		B	C'	0,7	0,3
B7		F	C'	0,7	0,7
B8		E	C'	0,7	0,7
B9		G	C'	0,3	1,7
VB3	G	A	A'	0,0	0,3
VB4		A	B'	0,0	4,7
B2		C	B'	0,3	0,7
VB5	AI	A	A'	0,0	0,0
VB6		A	C'	0,0	0,0
B3		B	C'	0,0	0,0

Además, se sometieron las placas de prueba de acero galvanizado electrolíticamente y por inmersión en caliente a una prueba VDA (VDA 621-415; 10 rondas), en donde se evaluó el desenlace catódico (U) en mm y se determinó el desprendimiento de barniz después del golpe de piedra (DIN EN ISO 20567-1, met. C). Un resultado de 0 es en este caso el mejor, uno tal de 5 es el peor valor después de ocurrido el golpe de piedra. Al respecto, un valor hasta 1,5 debe ser considerado como buen valor. Así mismo en la Tab. 2 se compilan los resultados (valores promedio de tres chapas).

Tabla 2

Ej. (comp.)	Sust.	Limp.	Fosf.	VDA	
				U (mm)	Golpe de piedra
VB1	EA	A	A'	0,3	0,5
VB2		A	B'	3,0	1,5
B1		C	B'	0,8	1,0
B4		B	C'	1,1	n.d.
B5		D	C'	0,8	n.d.
B6		B	C'	0,9	1,5
B7		F	C'	1,5	2,0
B8		E	C'	2,1	1,5
B9		G	C'	2,4	1,5
VB3	G	A	A'	0,6	0,7
VB4		A	B'	2,4	2,8
B2		C	B'	1,3	1,3

En contraste, las placas de prueba de la aleación de aluminio fueron sometidas a una prueba CASS de 240 horas - de acuerdo con DIN EN ISO 9227 así como a una prueba Filiform de acuerdo con DIN EN 3665. en la Tab. 3 se compilan los resultados (valores promedio de 3 chapas).

5

Tabla 3

Ej. (comp.)	Sust.	Limp.	Fosf.	CASS	Filiform	
					Medio	Max.
VB5	Al	A	A'	0,8	1,0	4,6
VB6		A	C'	0,9	1,8	8,7
B3		B	C'	0,5	0,9	6,9

iv) Resultados y discusión:

Los resultados del corte en rejilla de la Tab. 1 muestran claramente el deterioro de la adherencia del barniz con el fosfatado sin níquel en comparación con el que tiene níquel, sobre acero galvanizado por inmersión en caliente así como electrolíticamente (véanse VB2 vs. VB1; VB4 vs. VB3).

10

Mediante el uso de un baño limpiador de acuerdo con la invención se alcanza en la variante sin níquel una adherencia del barniz que corresponde casi a la de la variante que tiene níquel (véase B1 vs. VB1 y B2 vs. VB3).

Lo correspondiente es válido para los resultados de la Tab. 2. También en este caso, mediante el uso de un baño limpiador de acuerdo con la invención, en el fosfatado sin níquel se alcanza un claro mejoramiento en los valores de protección contra la corrosión. Mediante la adición de gluconato y nitrito al baño limpiador (véase B1 vs. B4) resulta otro mejoramiento.

15

Los resultados de CASS y de Filiform en la Tab. 3 muestran que mediante el uso de un baño limpiador de acuerdo con la invención durante el fosfatado sin níquel sobre la aleación de aluminio, se alcanza un claro mejoramiento de los valores de protección contra la corrosión (véase B3 vs. VB5 y VB6). En el caso de CASS y de Filiform, se alcanza incluso una mejor protección contra la corrosión en comparación con la variante que tiene níquel.

- 5 También la comparación de los ejemplos B6 y B7 (véanse la Tab. 1 y la Tab. 2) deja ver en cada caso el mejoramiento adicional de los resultados alcanzados mediante la elección de un valor de pH de 11,6 (B6) en lugar de un valor de pH de 10,5 (B7).

- 10 A partir de la comparación de los ejemplos B8 y B9 (véanse la Tab. 1 y la Tab. 2) se ve en cada caso el mejoramiento adicional de los resultados alcanzados mediante la elección de un valor de pH de 11,3 (B8) en lugar de un valor de pH de 10,5 (B9).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el fosfatado de una superficie metálica, en donde una superficie metálica es tratada sucesivamente con las siguientes composiciones:
 - 5 i) con una composición limpiadora acuosa alcalina, que contiene por lo menos un silicato soluble en agua, en donde él por lo menos un silicato soluble en agua comprende por lo menos un vidrio soluble, y/o por lo menos un metasilicato, en donde él por lo menos un silicato soluble en agua está presente en una concentración total en el intervalo de 0,01 a 15 g/l, que a 25 °C exhibe una solubilidad en agua en agua desmineralizada de por lo menos 1 mg/l, en donde el valor de pH de la composición limpiadora está en el intervalo de 10,7 a 12,0 y después
 - 10 ii) con una composición de fosfatado acuosa ácida, que comprende iones zinc, iones manganeso e iones fosfato y menos de 0,01 g/l iones níquel, en donde los "iones fosfato" comprenden también hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico y ácido polifosfórico así como todas sus formas parcial y completamente desprotonadas, en donde la superficie metálica ya tratada con la composición de fosfatado es tratada todavía con una composición de enjuague posterior acuosa, que comprende iones molibdeno e iones zirconio.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el valor de pH de la composición limpiadora está en el intervalo de 11,0 a 12,0, preferiblemente de 11,3 a 12,0 y en particular preferiblemente en el intervalo de 11,5 a 12,0.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque la superficie metálica está galvanizada al menos parcialmente.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el por lo menos un silicato soluble en agua comprende por lo menos un vidrio soluble de sosa y/o vidrio soluble de potasa.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el por lo menos un silicato soluble en agua está presente en una concentración total preferiblemente de 0,2 a 13 y en particular preferiblemente de 0,5 a 10 g/l.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la composición limpiadora comprende por lo menos un formador de complejos que tiene fósforo y/o por lo menos un ácido hidroxicarboxílico o su sal.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 caracterizado porque el por lo menos un formador de complejos que tiene fósforo comprende un pirofosfato y/o tripolifosfato.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7 caracterizado porque el por lo menos un ácido hidroxicarboxílico o su sal comprende gluconato.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la composición limpiadora comprende nitrito.
10. Uso del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el ámbito de la industria automotriz y de proveedores de componentes de automóviles.