

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 018**

51 Int. Cl.:

C23C 22/22 (2006.01)

C23C 22/18 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2020 PCT/EP2020/051585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20156913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2020 E 20700942 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023 EP 3918108**

54 Título: **Composición alternativa y procedimiento alternativo para la fosfatación efectiva de superficies metálicas**

30 Prioridad:

29.01.2019 EP 19154196

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

11.07.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CEGLAREK, TIMO CHRISTOPH y
WIETZORECK, HARDY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 946 018 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

Composición alternativa y procedimiento alternativo para la fosfatación efectiva de superficies metálicas

5 La presente invención hace referencia a una composición alternativa para la fosfatación efectiva de superficies metálicas, a un procedimiento para la producción de una composición de esa clase, así como a un procedimiento alternativo para la fosfatación de superficies metálicas.

Por el estado del arte se conocen revestimientos de fosfato sobre superficies metálicas. Los revestimientos de esa clase se utilizan para la protección contra la corrosión de las superficies metálicas, y además también como promotores de adhesión para capas de laca subsiguientes, o como ayuda para la conversión.

10 El documento WO 97/30189 A1 describe revestimientos de fosfato que se producen con la ayuda de composiciones que, junto con iones de zinc, iones de manganeso e iones de fosfato, contienen también compuestos nitro o iones de nitrito.

Esos revestimientos se denominan también como capas de conversión, ya que los cationes desprendidos de la superficie metálica se utilizan también para la estructura de la capa.

15 Los revestimientos de fosfato de esa clase se utilizan ante todo en el área de la industria automotriz, así como en la industria en general. Las capas de laca subsiguientes, junto con lacas en polvo y lacas líquidas, se tratan ante todo de lacas de electroinmersión depositadas de forma catódica (KTL).

Los revestimientos de fosfato se emplean sin embargo también como ayuda para la conversión debajo de una capa de agente antideslizante para la conformación en frío, o también como protección por un tiempo de almacenamiento corto, antes de un lacado.

20 Mediante los protones contenidos en el baño de fosfatado, los cationes de metal son decapados de forma oxidativa desde la superficie metálica. Al mismo tiempo, los protones se reducen formando hidrógeno, debido a lo cual se conforma un gradiente de pH hacia la superficie metálica. El valor pH aumentado en la superficie es una condición previa para la deposición local de la capa de fosfato.

25 En los baños de fosfatado habitualmente se utilizan los así llamados aceleradores que se agregan a los baños en forma de aditivos líquidos. Esos aceleradores favorecen la deposición de la capa de fosfato, en donde éstos desequilibran oxidativamente el hidrógeno formado en la superficie metálica, favoreciendo con ello la formación del gradiente de pH.

Un acelerador particularmente efectivo, en este caso, es la nitroguanidina. No obstante, ésta presenta algunas desventajas:

30 1) Debido a que el almacenamiento de la materia prima es problemático en el caso de un contenido de agua inferior al 20 % en peso, la misma se clasifica como explosiva.

2) La producción de un aditivo acuoso que contenga nitroguanidina es compleja debido a la solubilidad en agua reducida. Primero debe producirse una suspensión mediante estabilizantes.

35 3) Por último, la durabilidad del aditivo es limitada, donde en todos los casos se requiere una adición de un biocida.

40 Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición alternativa, así como un procedimiento alternativo, con el cual o con la cual puedan fosfatarse de manera efectiva superficies metálicas, en particular aquellas que, junto con superficies de zinc, contienen también superficies de aluminio, y eventualmente de hierro, donde en particular se eviten las desventajas antes mencionadas del acelerador nitroguanidina y se alcancen resultados en cuanto a la adhesión de la laca, así como a la protección contra la corrosión, los cuales sean comparables a una fosfatación mediante la utilización de nitroguanidina.

Dicho objeto se soluciona mediante una composición ácida, acuosa, según la invención, para la fosfatación de superficies metálicas que, junto con iones de zinc, iones de manganeso, iones de fosfato, así como preferentemente iones de níquel, comprende al menos un acelerador de la siguiente fórmula (I)

45
$$R_1R_2R_3C-NO_2 \quad (I)$$

donde cada uno de los sustituyentes R₁, R₂ y R₃ en el átomo de C está seleccionado independientemente de los otros, del grupo compuesto por hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 1-hidroxi-1-metiletilo y 2-hidroxi-1-metiletilo.

5 El objeto mencionado se soluciona además mediante un procedimiento según la invención para la fosfatación de una superficie metálica, en el cual una superficie metálica, eventualmente después de una limpieza y/o de una activación, se trata con la composición según la invención y a continuación eventualmente se enjuaga y/o se seca. Definiciones:

10 Por una parte, una superficie metálica no revestida, pero por otra parte también una superficie metálica ya revestida mediante conversión, por ejemplo previamente fosfatada, puede tratarse con el procedimiento según la invención. Cuando a continuación se menciona una "superficie metálica", por lo tanto, siempre debe estar comprendida también una superficie metálica ya revestida mediante conversión.

15 Por una "composición acuosa", en el sentido de la presente invención, se denomina una composición que al menos en parte, preferentemente en su mayor parte, es decir en más del 50 %, contiene agua como disolvente o medio dispersante. La misma, junto con componentes disueltos, también puede comprender componentes dispersos, emulsionados y/o suspendidos. Lo mismo se aplica para un "aditivo acuoso".

Cuando se menciona aquí una "composición de baño de fosfatado", se hace referencia a una composición ácida, acuosa, para la fosfatación de superficies metálicas.

20 En el sentido de la presente invención, el término "iones de fosfato" hace referencia también al fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno y ácido fosfórico. Además, pueden estar comprendidos también el ácido pirofosfórico y el ácido polifosfórico, así como todas sus formas parcialmente y completamente deprotonadas.

25 Según la invención, por "aluminio" se entienden también sus aleaciones. Al mismo tiempo, el término "zinc", según la invención, comprende también aleaciones de zinc, por ejemplo aleaciones de zinc y magnesio, así como acero galvanizado, y acero galvanizado aleado, mientras que en la denominación "hierro" también están incluidas las aleaciones de hierro, en particular el acero. El acero galvanizado, y el acero galvanizado aleado, por su parte, pueden tratarse de acero galvanizado por inmersión en caliente o acero galvanizado de forma electrolítica. Las aleaciones de los metales antes mencionados presentan una parte de átomo de impureza de menos del 50 % en peso.

30 La composición según la invención, así como el procedimiento según la invención son especialmente adecuados para las aplicaciones multimetálicas. Por tanto, la superficie metálica en particular se trata de una superficie tal, que junto con áreas de zinc, contiene también áreas de aluminio, y eventualmente áreas de hierro.

De acuerdo con el procedimiento según la invención es ventajoso limpiar, en particular desengrasar, la superficie metálica antes del tratamiento con la composición según la invención, en una composición de limpieza acuosa. Para ello puede utilizarse una composición de limpieza ácida, neutra, alcalina y muy alcalina, pero eventualmente también de manera adicional una composición para decapado ácida o neutral.

35 Ha resultado especialmente ventajosa una composición de limpieza alcalina o muy alcalina.

La composición de limpieza acuosa, junto con al menos un agente tensoactivo, puede contener eventualmente también una sustancia soporte, por ejemplo un silicato soluble en agua, y/u otros aditivos, como por ejemplo formadores de complejos, fosfatos y/o boratos. También es posible la utilización de un limpiador activador.

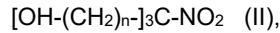
40 Después de la limpieza/decapado ventajosamente tiene lugar al menos un enjuagado de la superficie metálica, con agua, donde al agua se le puede agregar también eventualmente un aditivo disuelto en agua, como por ejemplo un nitrito o un agente tensoactivo.

45 Antes del tratamiento de la superficie metálica con la composición según la invención se considera ventajoso tratar la superficie metálica con una composición de activación acuosa. La composición de activación se utiliza para depositar una pluralidad de partículas de fosfato muy finas, como cristales de siembra, sobre la superficie metálica. Los mismos, en la siguiente etapa del proceso, en contacto con la composición según la invención, preferentemente sin un enjuagado intermedio, son de utilidad para conformar una capa de fosfato, en particular cristalina, con un número lo más elevado posible de cristales de fosfato finos dispuestos bien cerca, o una capa de fosfato bien cerrada.

50 Como composiciones de activación se consideran en particular composiciones alcalinas a base de fosfato de titanio y/o de fosfato de zinc.

Sin embargo, también puede ser ventajoso agregar medios de activación, en particular fosfato de titanio y/o fosfato de zinc, en la composición de limpieza, realizando por tanto la limpieza y la activación en una etapa.

5 Según una forma de ejecución preferente, la composición ácida, acuosa, según la invención, para la fosfatación de superficies metálicas que, junto con iones de zinc, iones de manganeso, iones de fosfato, así como preferentemente iones de níquel, comprende al menos un acelerador de la siguiente fórmula (II)



donde en cada uno de los grupos 3 OH-(CH₂)_n, independientemente de los otros, n = 1 a 3.

10 Al menos un acelerador de la fórmula (II) preferentemente comprende al menos un compuesto en el cual, para todos los grupos 3 OH-(CH₂)_n n = 1, n = 2 ó n = 3. De manera más preferente, el mismo comprende al menos un compuesto en el cual, para todos los grupos 3 OH-(CH₂)_n n = 1 ó n = 2, y de modo especialmente preferente el mismo comprende 2- hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol (n = 1). De manera especialmente preferente, al menos un acelerador de la fórmula (II) se trata de 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol.

15 Al menos un acelerador de la fórmula (I), en particular de la fórmula (II), preferentemente se encuentra en una concentración en el rango de 0,25 a 4,0 g/l, de modo más preferente de 0,50 a 3,3 g/l y de modo especialmente preferente de 0,75 a 2,5 g/l - calculado como 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol. Por "calculado como 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol" debe entenderse, a modo de una ficción, que todas las moléculas de al menos un acelerador se tratan de 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol.

Los aceleradores de la fórmula (I), en particular de la fórmula (II), ante todo en comparación con el acelerador nitroguanidina, presentan las siguientes ventajas:

- 20 1) No se clasifican como explosivos. El almacenamiento de la materia prima tampoco es problemático en el caso de un contenido de agua inferior al 20 % en peso.
- 2) La producción de un aditivo acuoso que contenga un acelerador es sencilla debido a la buena solubilidad en agua (de hasta 50 % en peso). Los aceleradores son solubles directamente en agua. Por tanto, no debe producirse primero una suspensión mediante estabilizantes.
- 25 3) Por último, la durabilidad del aditivo es prolongada, donde puede prescindirse de la adición de un biocida.

Una composición de baño de fosfatado según la invención, que contiene por tanto al menos un acelerador de la fórmula (I), en particular de la fórmula (II), presenta además una estabilidad del acelerador, comparable a una composición de baño de fosfatado que contiene nitroguanidina, en cuanto a una desintegración sin el tratamiento de las superficies de metal.

30 En comparación con las superficies metálicas que fueron tratadas con una composición de baño de fosfatado que contiene nitroguanidina, aquellas que fueron tratadas con la composición de baño de fosfatado según la invención, después del lacado, presentan una adhesión del lacado comparable o incluso mejor, así como una protección contra la corrosión comparable o incluso mejor (contra una infiltración corrosiva).

35 Esto último también se aplica para la comparación de la composición de baño de fosfatado según la invención con una composición de baño de fosfatado que contiene nitrito. Además, la composición de baño de fosfatado según la invención presenta una estabilidad marcadamente más elevada del acelerador que una composición que contenga la sustancia nociva nitrito.

Según una forma de ejecución preferente, la composición según la invención preferentemente comprende los siguientes componentes en los siguientes rangos de concentración preferentes y especialmente preferentes:

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
Ni	0,3 a 2,0 g/L	0,5 a 1,5 g/L
Fosfato (calculado como P)	3,5 a 10,9 g/l	4,3 a 7,8 g/l

Puesto que durante la deposición de KTL una corriente debe circular entre la superficie metálica y el baño de tratamiento, es importante ajustar una conductividad eléctrica definida del revestimiento de fosfato para garantizar una deposición eficiente y homogénea.

5 Por lo tanto, los revestimientos de fosfato habitualmente se aplican mediante una solución de fosfatado que contiene níquel. El níquel depositado, de forma elemental o como un componente de aleación, por ejemplo Zn/Ni, proporciona una conductividad adecuada del revestimiento en el lacado por electroinmersión subsiguiente.

Para el tratamiento de superficies metálicas que también comprenden áreas que contienen zinc, en particular áreas galvanizadas en caliente, adicionalmente ha resultado ventajoso un contenido de al menos un fluoruro complejo en la composición según la invención.

10 Mediante la adición de fluoruros complejos puede suprimirse con éxito la tendencia a la formación de manchas. Las manchas son picaduras debido al decapado con cristales de fosfato de zinc acumulados en el borde (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", (La fosfatación de metales) de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 2 edición, 1988, capítulos 3.1.5, pág. 108).

15 Al menos un fluoruro complejo preferentemente se trata de tetrafluoroborato (BF_4^-) y/o de hexafluorosilicato (SiF_6^{2-}), donde el contenido de fluoruro complejo en la composición según la invención preferentemente se encuentra en el rango de 0,5 a 5 g/l, de modo más preferente de 0,5 a 3 g/l.

20 Además, para el tratamiento de superficies metálicas que comprenden tanto áreas que contienen zinc, como también áreas que contienen aluminio, ha resultado ventajoso que la composición según la invención, junto con un contenido de fluoruro complejo, en particular en los rangos antes mencionados, presente además un contenido de fluoruro libre.

25 El contenido de fluoruro libre, preferentemente, se encuentra en el rango de 20 a 250 mg/l, de modo más preferente de 30 a 180 mg/l, puede determinarse mediante un electrodo sensible al fluoruro y a la composición según la invención se agrega en particular como un fluoruro simple, es decir, no como fluoruro complejo. Como fluoruros simples se consideran en particular el ácido fluorhídrico, fluoruro de sodio, bifluoruro de sodio, así como bifluoruro de amonio.

30 El Al^{3+} en los sistemas de fosfatado es un tóxico y puede limitarse mediante la adición de iones de sodio, así como de fluoruro simple, es decir, puede llevarse a una concentración inferior a 100 mg/l, preferentemente inferior a 50 mg/l y de modo especialmente preferente inferior a 25 mg/l. En este caso se considera preferente precipitar criolita (Na_3AlF_6), que presenta una solubilidad en agua muy reducida. A este respecto, se considera ventajoso un contenido de sodio en el rango de 1,0 a 4,0 g/l, preferentemente de 1,7 a 3,5 g/l.

35 Los fluoruros complejos poseen un efecto tampón de fluoruro, de manera que en el caso de un rendimiento aumentado a corto plazo de las superficies metálicas que contienen aluminio, debido a una liberación intensificada de fluoruro libre, a partir del complejo es posible atenuar una reducción del contenido de fluoruro libre en el baño de fosfatado, sin que el baño deba adaptarse individualmente en el caso individual, mediante la adición de fluoruro simple.

Por último, pero no por eso menos relevante, el fluoruro libre favorece la acción del decapado sobre la superficie metálica y, con ello, la formación local de la capa de fosfato, lo cual, a su vez, conduce a una mejora de la adhesión de la laca y de la protección contra la corrosión, no sólo en las superficies metálicas que contienen zinc o aluminio.

40 Una forma de ejecución posible corresponde a la forma de ejecución preferente antes descrita, con la diferencia de que la composición según la invención esencialmente está libre de níquel (fosfatación libre de níquel).

45 "Esencialmente libre de níquel" significa aquí que el contenido de iones de níquel no resulta de una adición intencional a la composición según la invención. De este modo, por ejemplo es posible que un contenido de iones de níquel se desprenda de la superficie metálica, donde ese caso la cantidad es reducida. El contenido de iones de níquel, en este caso, sin embargo, de manera preferente, sólo es como máximo 10 mg/l, de modo más preferente de como máximo 1 mg/l.

Debido a su elevada toxicidad y a los efectos nocivos para el medio ambiente, los iones de níquel ya no se consideran deseables como componente de las soluciones de tratamiento, y por lo tanto, en lo posible se evitan o al menos se reducen en su contenido.

50 Según una forma de ejecución preferente, la composición según la invención, junto con al menos un acelerador de la fórmula (I), en particular de la fórmula (II) contiene además peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como otro acelerador.

Preferentemente, el mismo se encuentra en una concentración en el rango de 10 a 100 mg/l, de modo más preferente de 15 a 50 mg/l.

5 Si la superficie que debe tratarse también comprende áreas que contienen hierro, en particular acero, mediante la utilización de H₂O₂ como otro acelerador puede evitarse un enriquecimiento de Fe(II) en la composición de baño de fosfatado y, con ello, una ralentización de la formación de la capa. Debido al H₂O₂, el Fe(II) se oxida formando Fe(III) y precipita como fosfato de hierro(III).

10 Preferentemente, la composición según la invención esencialmente se encuentra libre de nitroguanidina, es decir que a la composición no se le agrega intencionalmente nitroguanidina. Si la misma, sin embargo, contiene nitroguanidina, ésta se encuentra presente sólo como una impureza, es decir, en cantidades reducidas o muy reducidas. La concentración de nitroguanidina, en ese caso, preferentemente es inferior a 10 mg/l, de modo especialmente preferente es inferior a 1 mg/l.

Además, la composición según la invención puede caracterizarse por los siguientes rangos de parámetros preferentes y especialmente preferentes:

FS, así como FS-KCl	0,3 a 2,5	0,7 a 1,6
FS (diluido)	0,5 a 8	1 a 6
GSF	10 a 28	14 a 26
GS, así como GS-KCl	12 a 45	18 a 35
Valor S	0,01 a 0,2	0,03 a 0,15
Temperatura	30 a 58 °C	35 a 55 °C

15 Aquí "FS" representa el ácido libre, así como ácido libre-KCl, en tanto se encuentren presentes fluoruros complejos en el baño de fosfatado, "FS (dil.)" representa ácido libre (diluido), "GSF" representa el ácido total según Fischer, "GS" representa el ácido total, así como el ácido total -KCl, en tanto se encuentren presentes fluoruros complejos en el baño de fosfatado, y "Valor-S" representa el valor ácido.

20 La determinación de esos parámetros se realiza en el marco del control analítico de los productos químicos del fosfatado, y se utiliza para la monitorización en curso del baño de fosfatado activo (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 3 edición, 2005, capítulo 8, página 332 y siguientes):

Ácido libre (FS), así como ácido libre KCl (FS-KCl):

25 (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 3 edición, 2005, capítulo 8.1, páginas 333-334)

30 Para la determinación del ácido libre, así como ácido libre-KCl, en tanto se encuentren presentes fluoruros complejos en el baño de fosfatado, 10 ml de la composición según la invención se pipetea en un recipiente adecuado, por ejemplo en un matraz Erlenmeyer de 300 ml, y se diluyen con 50 ml de agua desionizada. Si la composición según la invención contiene fluoruros complejos, la muestra, en lugar de ello, se diluye con 50 ml 2 M de solución KCl. Después de esto, mediante la utilización de un pH-metro y un electrodo, con 0,1 M NaOH, se titula hasta un valor pH de 4,0. De la cantidad consumida de 0,1 M NaOH en ml por 10 ml de la composición resulta el valor del ácido libre (FS), así como del ácido libre -KCl (FS-KCl) en puntos.

Ácido libre (diluido) (FS(diluido)):

35 (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 3 edición, 2005, capítulo 8.1, páginas 333-334)

Para determinar el ácido libre (diluido), 10 ml de la composición según la invención se pipetea en un recipiente adecuado, por ejemplo en un matraz Erlenmeyer de 300 ml. A continuación se agregan 150 ml de agua desionizada. Mediante la utilización de un pH-metro y un electrodo, con 0,1 M NaOH, se titula hasta un valor pH de 4,2. De la

cantidad consumida de 0,1 M NaOH en ml por 10 ml de la composición diluida resulta el valor del ácido libre (diluido) (FS(diluido)) en puntos.

Acidez total según Fischer (GSF):

5 (véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 3 edición, 2005, capítulo 8.2, páginas 334-336)

A continuación de la determinación del ácido libre (diluido), la composición según la invención diluida, después de la adición de solución de oxalato de potasio, mediante la utilización de un pH-metro y de un electrodo, con 0,1 M NaOH, se titula hasta un valor pH de 8,9. Del consumo de 0,1 M NaOH en ml por 10 ml de la composición diluida resulta aquí el ácido total según Fischer (GSF) en puntos.

10 Ácido total (GS), así como ácido total -KCl (GS-KCl):

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

15 El ácido total (GS), así como el ácido total -KCl, en tanto se encuentren presentes fluoruros complejos en el baño de fosfatado, es la suma de los cationes divalentes contenidos, así como de los ácidos de fósforo libres y fijados (estos últimos son fosfatos). El mismo se determina mediante el consumo de 0,1 M NaOH, empleando un pH-metro y un electrodo. Para ello, 10 ml de la composición según la invención se pipetea en un recipiente adecuado, por ejemplo en un matraz Erlenmeyer de 300 ml, y se diluyen con 50 ml de agua desionizada. Si la composición según la invención contiene fluoruros complejos, la muestra, en lugar de ello, se diluye con 50 ml 2 M de solución KCl. A continuación, con 0,1 M NaOH, se titula hasta un valor pH de 8,9. El consumo en ml por 10 ml de la composición diluida corresponde aquí a la puntuación del ácido total (GS), así como del ácido total KCl (GS-KCl).

Valor ácido (valor S):

(véase W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", de la editorial Eugen G. Leuze Verlag, 3 edición, 2005, capítulo 8.4, pág. 338)

25 El así llamado valor de acidez (valor-S) representa la relación FS : GSF, así como FS-KCl : GSF resulta mediante la división del valor del ácido libre (FS), así como del ácido libre KCl (FS-KCl), por el valor del ácido total según Fischer (GSF).

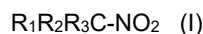
El tratamiento de la superficie metálica con la composición según la invención, de manera preferente, tiene lugar por 30 a 480, de modo especialmente preferente por 60 a 300 y de modo completamente preferente por 90 a 240 segundos, preferentemente mediante inmersión o pulverización.

30 Mediante el tratamiento de la superficie metálica con la composición según la invención, dependiendo de la superficie tratada, se alcanzan los siguientes pesos de la capa de fosfato de zinc preferentes y especialmente preferentes sobre la superficie metálica (determinado con RFA, es decir análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X):

Superficie tratada	Peso de la capa de fosfato de zinc (g/m ²)*	
Acero	0,5 a 6	1,0 a 5
Galvanizado en caliente	0,5 a 6	1,0 a 5
Galvanizado electrolítico	0,5 a 6	1,0 a 5
Aluminio	0,5 a 6	1,0 a 5
*) calculado como Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4 H ₂ O		

35 Además, es objeto de la presente invención un procedimiento para producir la composición según la invención, en el cual

i) en primer lugar se produce un aditivo acuoso que comprende de 1 a 50 % en peso de al menos un acelerador de la siguiente fórmula (I),



5 donde cada uno de los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 en el átomo de C está seleccionado independientemente de los otros, del grupo compuesto por hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 1-hidroximetiletilo y 2-hidroximetiletilo, y

ii) ese aditivo se agrega después a una composición de baño de fosfatado que contiene iones de zinc, iones de manganeso, iones de fosfato, así como preferentemente iones de níquel,

10 donde el aditivo acuoso se produce disolviendo al menos un acelerador directamente en agua, preferentemente en agua desionizada, y en primer lugar no se produce una suspensión mediante estabilizantes, así como preferentemente no se agrega ningún biocida.

15 En la etapa ii), el aditivo preferentemente se diluye hasta que en la composición de baño de fosfatado al menos un acelerador de la fórmula (I), en particular de la fórmula (II), preferentemente se encuentra presente en una concentración en el rango de 0,25 a 4,0 g/l, de modo más preferente de 0,50 a 3,3 g/l y de modo especialmente preferente de 0,75 a 2,5 g/l - calculado como 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol.

Otras configuraciones ventajosas ya se explicaron anteriormente con respecto a la composición según la invención.

De acuerdo con el procedimiento según la invención para la fosfatación de superficies metálicas, la superficie metálica, después del tratamiento con la composición según la invención, eventualmente se enjuaga y/o se seca.

20 Según una primera forma de ejecución preferente puede incorporarse además una pasivación acuosa, en particular en base a por lo menos un compuesto de titanio y/o de circonio, así como eventualmente al menos un organosilano, donde el término "organosilano" debe comprender también los productos de hidrólisis y de condensación asociados, por tanto, los organosilanoles y organosiloxanos correspondientes. Debido a esto, en particular en las superficies de aluminio y que contienen aluminio, así como en las áreas de las superficies de esa clase, se produce otra mejora de la protección contra la corrosión (menor infiltración corrosiva de la laca).

25 De acuerdo con una segunda forma de ejecución preferente, de manera alternativa, puede incorporarse además un enjuague acuoso, preferentemente alcalino, en base a por lo menos un organosilano y/o al menos otro compuesto orgánico.

30 Según otra forma de ejecución posible, la superficie metálica ya tratada con una composición según la invención esencialmente libre de níquel, así como eventualmente enjuagada y/o secada, se trata con una composición de enjuague posterior acuosa, en particular con una tal, que comprende al menos una clase de ión de metal y/o al menos un polímero eléctricamente conductor, donde por "ión de metal" debe entenderse un catión de metal, un catión de metal complejo o un anión de metal complejo, preferentemente molibdato.

35 Finalmente puede tener lugar además un lacado catódico por electroinmersión (KTL) o un lacado en polvo de la superficie metálica revestida con fosfato y eventualmente pasivada, así como puede aplicarse una estructura de laca (laca en polvo o líquida).

El procedimiento según la invención, sin embargo, también puede comprender otras etapas, en particular otras etapas de enjuague o de secado.

Otras configuraciones ventajosas del procedimiento según la invención para la fosfatación de superficies metálicas ya se explicaron anteriormente con respecto a la composición según la invención.

40 Las superficies metálicas revestidas con fosfato, producidas con el procedimiento según la invención y eventualmente provistas de una laca de electroinmersión catódica, así como de una estructura de laca, se utilizan ante todo en las áreas de la construcción de automóviles, de los componentes de automóviles o de la industria en general.

45 Los revestimientos de fosfato producidos con el procedimiento según la invención, además de ser de utilidad como promotores de adhesión para capas de laca subsiguientes, también son de utilidad como ayuda para la conversión debajo de una capa de agente antideslizante para la conformación en frío, o también como protección por un tiempo de almacenamiento corto, antes de un lacado.

ES 2 946 018 T3

A continuación, la presente invención se explica mediante ejemplos de ejecución y ejemplos de comparación, que no deben entenderse de forma limitativa.

Ejemplos

5 Las chapas de prueba de distintos sustratos metálicos (acero, acero galvanizado de forma electrolítica, acero galvanizado en caliente y aluminio pulido) en primer lugar fueron limpiadas. Para ello, las chapas respectivamente se sumergieron en una solución acuosa, alcalina (pH = 10 - 11), que junto con un agente tensoactivo, presentaba además una sustancia soporte con contenido de borato, de silicato, así como de fosfato.

Las chapas después se enjuagaron con agua urbana y se sometieron a una activación alcalina (pH = 8,5 - 10,5), acuosa, a base de fosfato de titanio- (PL1 a PL5), así como a base de fosfato de zinc (PL6 y PL7).

10 Las soluciones de fosfatado acuosas, ácidas, N° 1 a N° 7 (PL1 a PL7), utilizadas para la fosfatación subsiguiente, pueden apreciarse en la Tabla 1 (TN = "trihidroximetilnitrometano" = 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol; CN4 = nitroguanidina; n.d. = no determinado)

Después de efectuada la fosfatación, las chapas se enjuagaron nuevamente con agua urbana.

15 Las chapas de prueba tratadas con las soluciones de fosfatado N° 1 a N° 5 (PL1 a PL5) después se sometieron además a una pasivación ácida (pH = 4,3 - 4,4), acuosa, con contenido de ácido hexafluoro de circonio. Las chapas de prueba tratadas con las soluciones de fosfatado N° 6 y N° 7 (PL6 y PL7), en cambio, no fueron pasivadas.

A continuación, las chapas se enjuagaron con agua desionizada (conductividad < 20 μ S/cm) y se secaron en el armario de secado a 110 a 120°C.

20 En las diferentes chapas de prueba fosfatadas, mediante RFA (análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X), pudieron determinarse los pesos medios de la capa de fosfato de zinc indicados en la Tabla 2.

Tabla 1

	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7
Acelerador	1,5 g/l TN	115 mg/l NO ₂ ⁻	1,5 g/l TN	1,5 g/l TN + 10 mg/l H ₂ O ₂	115 mg/l NO ₂ ⁻	1,5 g/l TN	0,3 g/l CN4
FS-KCl	n.d.	n.d.	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7
FS (diluido)	1,6	1,5	6,3	6,3	6,2	3,0	3,0
GS-KCl	n.d.	n.d.	24,0	23,8	23,9	23,5	24,3
GS	23,5	22,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GSF	17,9	17,4	17,7	17,5	17,7	17,0	18,0
Zn (g/l)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Mn (g/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ni (g/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
P (g/l)	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7	5,5	5,7
F (libre) (mg/l)	0	0	170	170	160	100	80
SiF ₆ ²⁻ (g/l)	0	0	1,3	1,3	1,3	0	0,2
BF ₄ ⁻ (g/l)	0	0	0	0	0	1,0	1,2

ES 2 946 018 T3

Na (g/l)	2,4	2,4	3,2	3,2	3,2	3,0	3,1
T(°C)	53	53	53	53	53	53	53
Acelerador	1,5 g/l TN	115 mg/l NO ₂ ⁻	1,5 g/l TN	1,5 g/l TN + 10 mg/l H ₂ O ₂	115 mg/l NO ₂ ⁻	1,5 g/l TN	0,3 g/l CN4
Valor-S	0,089	0,086	0,09	0,091	0,09	0,1	0,094

Tabla 2

Sustrato	Peso de la capa de fosfato de zinc (g/m ²)*						
	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7
Acero	3,0	3,1	2,2	2,1	2,0	2,9	2,0
Galvanizado en caliente	1,6	2,3	1,7	1,7	2,1	2,4	2,3
Galvanizado electrolítico	n.d.	n.d.	2,4	2,4	2,3	2,2	2,3
Aluminio	n.d.	n.d.	2,9	2,4	2,6	2,3	2,1

*) calculado como Zn₃(PO₄)₂ · 4 H₂O

5 En base a la comparación de la solución de fosfatado N° 1 según la invención (PL1) con la solución de fosfatado N° 2 no acorde a la invención (PL2), así como de las soluciones de fosfatado N° 3 y N° 4 según la invención (PL3 y PL4) con la solución de fosfatado N° 5 según la invención (PL5), así como de la solución de fosfatado N° 6 según la invención (PL6), con la solución de fosfatado N° 7 según la invención (PL7), puede apreciarse claramente que el procedimiento según la invención con TN, eventualmente de manera adicional con H₂O₂, como acelerador, conduce a pesos de la capa comparables, tal como se obtienen mediante la utilización de nitrito o CN4 como acelerador.

10 Por último, las chapas de prueba se sometieron además a un lacado catódico por electroinmersión (KTL) mediante CathoGuard® 800 (BASF, Alemania). Sobre el lacado por electroinmersión se aplicó después eventualmente una estructura de laca para automóvil Mercedes Benz (MB), con la sucesión de capas agente de carga, laca base y esmalte transparente.

15 En las distintas chapas de prueba lacadas se realizó una serie de pruebas en cuanto a la corrosión y a la adhesión de la laca, cuyos resultados están reunidos en la Tabla 3.

De este modo, para las pruebas individuales en cuanto a la corrosión y a la adhesión de la laca se determinaron los parámetros indicados en la Tabla 4, según las normas allí indicadas.

20 En base a la comparación de la solución de fosfatado N° 1 según la invención (PL1) con la solución de fosfatado N° 2 no acorde a la invención (PL2), así como de las soluciones de fosfatado N° 3 y N° 4 según la invención (PL3 y PL4) con la solución de fosfatado N° 5 según la invención (PL5), así como de la solución de fosfatado N° 6 según la invención (PL6), con la solución de fosfatado N° 7 según la invención (PL7), puede apreciarse claramente que el procedimiento según la invención con TN, eventualmente de manera adicional con H₂O₂, como acelerador, conduce a resultados comparables en cuanto a la protección contra la corrosión y la adhesión de la capa, tal como se obtienen mediante la utilización de nitrito o CN4 como acelerador.

25 Tabla 3

Prueba	Laca	Sustrato	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7
PV 1210, Var. 1	KTL	Acero	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3

ES 2 946 018 T3

PV 1210, Var. 2			1,0	1,0	1,3	1,0	1,3	1,5	1,5
PV 3.15.3, Var. 1	KTL	Galvan. electrol.	0,8	0,8	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6
		Galvan. caliente en	n.d.	n.d.	0,9	0,9	0,9	1,0	0,6
PV 3.15.3, Var. 2		Galvan. electrol.	1,5	1,7	1,5	1,7	1,3	1,2	1,0
		Galvan. caliente en	n.d.	n.d.	2,2	2,0	2,2	1,5	1,5
VDA 233-102, Var. 1	KTL + MB	Acero	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	3,2	3,4
		Galvan. electrol.	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,5	0,5
		Galvan. caliente en	n.d.	n.d.	0,9	1,0	1,4	0,8	0,8
VDA 233-102, Var. 2		Aluminio	n.d.	n.d.	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3
VDA 233-102, Var. 3	KTL + MB	Acero	0,8	1,2	1,5	1,3	1,8	n.d.	n.d.
		Galvan. electrol.	2,0	1,5	1,8	1,5	1,5	n.d.	n.d.
		Galvan. caliente en	n.d.	n.d.	1,0	0,8	1,0	n.d.	n.d.
		Aluminio	n.d.	n.d.	1,8	0,8	1,8	n.d.	n.d.
CASS, Var. 1	KTL + MB	Aluminio	n.d.	n.d.	0,3	0,3	0,3	n.d.	n.d.
CASS, Var. 2			n.d.	n.d.	0,9	1,0	0,8	1,3	1,4
CASS, Var. 3			n.d.	n.d.	2,0	2,2	2,1	n.d.	n.d.
Condiciones ambientales naturales VDA 621-414, Var. 1	KTL + MB	Acero	2,5	3,4	3,8	3,8	3,7	2,7	3,8
		Galvan. electrol.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3
Galvan. caliente en		n.d.	n.d.	0,5	0,5	0,5	0,3	0,1	
Condiciones ambientales naturales VDA 621-414, Var. 2		Aluminio	n.d.	n.d.	0,5	0,6	0,7	0,3	0,4
Agua de condensación DIN EN ISO 6270-2 CH	KTL + MB	Acero	1	1	0	0	0	0	1
		Galvan. electrol.	1	0	1	0	0	0	0
		Galvan. caliente en	n.d.	n.d.	0	0	0	0	1

ES 2 946 018 T3

		Aluminio	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0
--	--	----------	------	------	---	---	---	---	---

Tabla 4

Prueba	Parámetros
PV 1210, Var. 1	Infiltración d / mm / 30 días / DIN EN ISO 4628-8
PV 1210, Var. 2	Desprendimiento de piedras / 30 días / DIN EN ISO 20567-1
PV 3.15.3, Var. 1	Infiltración d / mm / 360 h / DIN EN ISO 4628-8
PV 3.15.3, Var. 2	Desprendimiento de piedras / 360 h / DIN EN ISO 20567-1
VDA 233-102, Var. 1	Infiltración d / mm / 6 semanas / DIN EN ISO 4628-8
VDA 233-102, Var. 2	Filiforme valor medio / mm / 6 semanas / DIN EN ISO 4628-8
VDA 233-102, Var. 3	Desprendimiento de piedras / 6 semanas / DIN EN ISO 20567-1
CASS, Var. 1	Infiltración d / mm / 96 h / DIN EN ISO 4628-8
CASS, Var. 2	Infiltración d / mm / 240 h / DIN EN ISO 4628-8
CASS, Var. 3	Infiltración d / mm / 504 h / DIN EN ISO 4628-8
Condiciones ambientales naturales VDA 621-414, Var. 1	Infiltración d / mm / 12 meses / DIN EN ISO 4628-8
Condiciones ambientales naturales VDA 621-414, Var. 2	Filiforme valor medio / mm / 12 meses / DIN EN ISO 4628-8
Agua de condensación DIN EN ISO 6270-2 CH	Rayado transversal/ 240 h + 24 h (264 h) / DIN EN ISO 2409

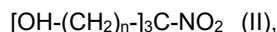
REIVINDICACIONES

1. Composición ácida, acuosa, para la fosfatación de superficies metálicas, donde la misma, junto con iones de zinc, iones de manganeso, iones de fosfato, así como preferentemente iones de níquel, comprende al menos un acelerador de la siguiente fórmula (I)



donde cada uno de los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 en el átomo de C está seleccionado independientemente de los otros, del grupo compuesto por hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 1-hidroxí-1-metiletilo y 2-hidroxí-1-metiletilo.

10 2. Composición según la reivindicación 1, donde al menos un acelerador comprende un compuesto de la siguiente fórmula (II)



donde en cada uno de los grupos $3 OH-(CH_2)_n$, independientemente de los otros, $n = 1$ a 3 .

15 3. Composición según la reivindicación 2, donde al menos un acelerador de la fórmula (II) comprende al menos un compuesto, en el cual para todos los grupos $3 OH-(CH_2)_n$ $n = 1$ ó $n = 2$, preferentemente 2-hidroximetil-2-nitro- 1,3-propanodiol.

4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un acelerador se encuentra presente en una concentración que se encuentra en el rango de 0,25 a 4,0 g/l, preferentemente de 0,50 a 3,3 g/l, calculado como 2- hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol.

20 5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde la misma, junto con al menos un acelerador, contiene además peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como otro acelerador.

6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde a la misma no se le agregó nitroguanidina.

7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde la misma presenta un contenido de al menos un fluoruro complejo, que preferentemente se trata de hexafluorosilicato y/o de tetrafluoroborato.

25 8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde su contenido de fluoruro libre se encuentra en el rango de 20 a 250 mg/l y su contenido de sodio se encuentra en el rango de 1,0 a 4,0 g/l.

30 9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde en la misma FS (ácido libre), así como FS-KCl, se encuentra en el rango de 0,3 a 2,0 puntos, FS diluido se encuentra en el rango de 0,5 a 8 puntos, GSF (ácido total según Fischer) se encuentra en el rango de 10 a 28 puntos, GS (ácido total), así como GS-KCl se encuentra en el rango de 12 a 45 puntos, el valor S (valor ácido) se encuentra en el rango de 0,01 a 0,2 y la temperatura se encuentra en el rango de 30 a 58 °C.

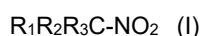
10. Procedimiento para la fosfatación de superficies metálicas, caracterizado porque una superficie metálica, eventualmente después de la limpieza y/o de la activación, se trata con una composición según una de las reivindicaciones precedentes y a continuación eventualmente se enjuaga y/o se seca.

35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la superficie metálica se trata de una superficie tal, que junto con áreas de zinc contiene también áreas de aluminio, y eventualmente áreas de hierro.

12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, donde se incorpora además una pasivación acuosa, en particular en base a por lo menos un compuesto de titanio y/o de circonio, así como eventualmente al menos un organosilano, o un enjuague posterior acuoso, preferentemente alcalino, en base a por lo menos un organosilano y/o al menos otro compuesto orgánico.

40 13. Procedimiento para producir una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde

i) en primer lugar se produce un aditivo acuoso que comprende de 1 a 50 % en peso de al menos un acelerador de la siguiente fórmula (I),



donde cada uno de los sustituyentes R₁, R₂ y R₃ en el átomo de C está seleccionado independientemente de los otros, del grupo compuesto por hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 1-hidroxi-1-metiletilo y 2-hidroxi-1-metiletilo,

5 ii) ese aditivo se agrega después a una composición de baño de fosfato que contiene iones de zinc, iones de manganeso, iones de fosfato, así como preferentemente iones de níquel,

donde el aditivo acuoso se produce disolviendo al menos un acelerador directamente en agua y en primer lugar no se produce una suspensión mediante estabilizantes.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el aditivo acuoso se produce disolviendo al menos un acelerador directamente en agua y en primer lugar no se produce una suspensión mediante estabilizantes, así como no se agrega ningún biocida.