



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 289**

51 Int. Cl.:
C23C 22/73 (2006.01)
C23C 22/80 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04028997 .7**
96 Fecha de presentación : **07.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1550740**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2005**

54 Título: **Proceso de recubrimiento de inversión de múltiples pasos.**

30 Prioridad: **29.12.2003 US 745539**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.06.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Schenzle, Bernd;**
Sienkowski, Michael L. y
Goodreau, Bruce H.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 360 289 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

Proceso de recubrimiento de inversión de múltiples pasos

A. Ámbito de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso de tratamiento previo de prevención de la corrosión, de múltiples pasos, realizado a baja temperatura, con producción de baja cantidad de lodos, baja cantidad de fosfatos, apropiado para el procesado simultáneo de sustratos de acero, cinc y aluminio.

B. Descripción de la técnica afín

- 10 Por muchas razones, por ejemplo el peso, la rigidez o la reciclabilidad, el aluminio se está empleado cada vez más para la fabricación de vehículos. Tal como se emplea aquí, el término "aluminio" indica no solamente el aluminio puro, sino también las aleaciones de aluminio, en las que el aluminio sea el componente principal. Los ejemplos de elementos que normalmente se emplean para las aleaciones con aluminio son el silicio, el magnesio, el cobre, el manganeso, el cromo y el níquel. La proporción total en peso de estos elementos que intervienen en la aleación normalmente no supera el 10 %. El motor y la caja de cambio, las llantas, los bastidores de los asientos, etc. ya llevan grandes cantidades de aluminio, pero el uso del aluminio en la carrocería está restringido todavía a piezas
- 15 tales como el capó, perfiles del maletero, partes interiores de las puertas y varias piezas pequeñas así como las cabinas de camiones, paredes laterales de camiones isotérmicos o accesorios de furgonetas. En conjunto, a nivel mundial menos del 5 % de la superficie metálica de las carrocerías de los automóviles se fabrica con aluminio. El incremento del uso del aluminio en este sector está siendo objeto de intenso estudio por parte de la industria del aluminio y la industria automovilística.

- 20 Actualmente hay muchas piezas del automóvil que se fabrican con una gran variedad de materiales, incluyendo pero sin limitarse a ellos: el aluminio, el magnesio, el acero y el cinc. Estos componentes metálicos prefabricados están dotados con preferencia de un recubrimiento de tipo fosfato. La finalidad de fosfatar los metales es producir capas de fosfato que se adhieran firmemente a la superficie del metal, mejoren su resistencia a la corrosión y, junto con la pintura y demás recubrimientos orgánicos, contribuyan a mejorar sustancialmente la adhesión del recubrimiento y la
- 25 resistencia al combado o desconchado (creepage) cuando se someten al ataque corrosivo.

- Estos procesos de fosfatado se conocen desde hace mucho tiempo. Para el tratamiento previo a la pintura, en especial antes del recubrimiento eléctrico por inmersión, se suelen aplicar procedimientos de fosfatado de bajo contenido en cinc. Ya es bien conocido que los recubrimientos de inversión de fosfato de cinc, en especial los del tipo de bajo contenido de cinc ("low zinc"), son capaces de producir excelentes capas de recubrimiento, protectoras
- 30 contra la corrosión, para aplicar la pintura posterior. En la técnica anterior se ha considerado en general que dos características importantes de una composición líquida de fosfatado de bajo contenido en cinc son una concentración de fosfato de por lo menos 5 gramos por litro de composición, esta unidad de concentración se abreviará a continuación habitualmente por "g/l", con mayor preferencia por lo menos 10 g/l, y una proporción ponderal entre la concentración de fosfato y la concentración de cinc que es por lo menos de 10:1. Un parámetro básico en estos
- 35 baños de fosfatado de bajo contenido en cinc es la proporción ponderal entre los iones fosfato y los iones de cinc, que normalmente es superior a 8 y puede alcanzar valores de hasta 30.

- En una fábrica de automóviles por lo general solamente se dispone de una instalación de fosfatado. Por lo tanto, es necesario que en tales fábricas sea capaz de realizar operaciones de fosfatado mixtas sobre componentes de auto-
- 40 movilidad fabricados exclusivamente con acero, exclusivamente con aluminio, exclusivamente con cinc o con una combinación de acero, aluminio y cinc en proporciones variables.

- Sin embargo, en la práctica se ha encontrado que en el fosfatado mixto de superficies de sustratos de aluminio, cinc, acero y/o acero galvanizado tienen que adoptarse compromisos en lo que respecta a la composición de los baños de fosfatado. Los iones de aluminio desprendidos de la superficie del aluminio por acciones de mordentado y deca-
- 45 pado actúan como venenos para el baño de la solución de fosfatado e interfieren en la formación de cristales de fosfato de cinc sobre las superficies de hierro (acero). Por lo tanto, el aluminio disuelto tiene que precipitarse o enmascararse adoptando las medidas apropiadas. Para tal fin se añaden normalmente a los baños de fosfatado iones fluoruro libres o en forma de complejos.

- Los iones fluoruro enmascaran a los iones de aluminio formando un complejo y/o precipitan a estos iones en forma de hexafluoraluminatos de sodio y/o de potasio, si se superan los productos de solubilidad de las sales correspon-
- 50 dientes. Además, los iones fluoruro libres normalmente conducen a un ataque de mordentado más intenso sobre las superficies de aluminio, de ello resulta que se puede formar una capa de fosfato de cinc más o menos cerrada y sellada sobre las últimas.

El fosfatado mixto de porciones estructurales de aluminio con otras de cinc, acero y/o acero galvanizado tiene, pues, el inconveniente técnico de que los baños de fosfatado tienen que controlarse muy rigurosamente en lo que respecta a su contenido de fluoruro. Esto supone un incremento de los trabajos de control y seguimiento y puede requerir el almacenaje y el calibrado de las soluciones que contienen fluoruro como soluciones de reposición separada.

5 Además, las sales de hexafluoraluminato precipitadas aumentan la cantidad de lodo de fosfatado y aumentan los costes de su separación y tratamiento como residuos.

Es bien conocido que los procesos de recubrimiento de inversión de fosfato de cinc generan un producto secundario sólido, llamada "lodo", además del recubrimiento de inversión sólido deseado sobre el metal que se pretende fosfatar. Con el fin de continuar utilizando una composición líquida de recubrimiento de inversión, eventualmente tendrá que separarse el lodo del baño y entregarse como residuo en un vertedero aprobado. La reducción de la cantidad de lodo es deseable porque el número de vertederos disponibles para la entrega de estos productos secundarios está menguando y actualmente las alternativas conocidas de reciclado por tratamiento químico no son económicas.

10

Un baño de fosfato de cinc típico incluye iones fosfato, iones de metales divalentes, iones de hidrógeno y un compuesto oxidante, por ejemplo un nitrito o un clorato como acelerante del proceso. El mecanismo de reacción implica un ataque ácido al metal del sustrato, hierro (acero o cinc) en este caso, en los microánodos y la deposición de cristales de fosfato en los microcátodos. Incluye también la liberación de hidrógeno y la formación de lodo de fosfato. Los cambios de acelerante pueden incidir en la cantidad de lodo que se forma. Por ejemplo, cuanto menor sea la cantidad del acelerante nitrito, tanto mayor será la cantidad de lodo formado durante el proceso. En la patente US-5,900,073, se describe la manera en que la variación de las condiciones de proceso de un baño de fosfato afecta a la cantidad de lodo producida en el baño.

15

20

Es deseable además proporcionar recubrimientos fosfato de alta calidad, a una temperatura de trabajo más baja que la que se ha venido utilizando hasta ahora para obtener recubrimientos de base muy resistentes a la corrosión, sobre los que se aplicará después la pintura. Estas temperaturas más bajas permitirán reducir los costes energéticos asociados con la producción de tales recubrimientos.

Ya se ha propuesto en la técnica el fosfatado simultáneo de estructuras metálicas complejas, que contienen aluminio y/o una aleación de aluminio además de porciones de acero y/o acero galvanizado. Por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 99/12661 se propone un proceso para el fosfatado simultáneo de estructuras compuestas de acero y aluminio. A pesar de rectificar la necesidad de adoptar compromisos técnicos en el proceso de fosfatado simultáneo, el WO 99/12661 requiere un tratamiento previo de tales estructuras compuestas con un baño de fosfato de cinc que contenga niveles elevados (de 5 a 40 g/l) de fosfato y niveles bajos (de 0,01 a 0,2 g/l) de acelerante nitrito, y trabajar a una temperatura elevada, de 20°C a 65°C.

25

30

En la solicitud de patente alemana DE 197 35 314 se describe también un proceso para el fosfatado simultáneo de estructuras compuestas. Sin embargo, al igual que en WO 99/12661, el documento DE 197 35 314 requiere el tratamiento previo de tales estructuras compuestas con un baño de fosfato de cinc que contenga niveles elevados (14 g/l) de fosfato, y una temperatura todavía más elevada, de 40°C a 70°C. En DE 197 35 314 no se menciona el uso de un nitrito como acelerante.

35

Por lo tanto, los dos procesos descritos en WO 99/12661 y DE 197 35 314 generan cantidades excesivas de lodo indeseable, debido al alto contenido de fosfato y/o al bajo contenido de nitrito en el baño de fosfatado y trabajan en temperaturas excesivamente elevadas, que implican un incremento de los costes energéticos del proceso.

Por consiguiente existe demanda de procesos de tratamiento previo para partes o sustratos estructurales compuestos, por ejemplo carrocerías de automóvil que contengan, además de las porciones de aluminio, porciones de cinc y/o porciones de acero y/o acero galvanizado, que reduzcan la cantidad de lodo producido en el proceso, que permitan reducir la temperatura de trabajo del proceso y la necesidad de controlar el proceso. El resultado del tratamiento previo global debería ser la formación de una capa de inversión sobre todas las superficies metálicas expuestas, que sea apropiada como sustrato de la pintura que prevenga la corrosión, en especial antes de realizar un recubrimiento catódico por inmersión.

40

45

Resumen de la invención

La presente invención soluciona las demandas de la técnica afín proporcionando un proceso para el tratamiento previo químico, antes del recubrimiento orgánico, de estructuras metálicas compuestas, que contienen porciones de aluminio o de aleaciones de aluminio junto con porciones de cinc o de aleaciones de cinc y porciones de acero, acero galvanizado y/o aleaciones de acero galvanizados, de modo que reducen el nivel de fosfato y la temperatura de trabajo del baño de fosfato de cinc, y se aumenta el nivel del acelerante nitrito en el baño. El proceso de la presente invención reduce la cantidad de lodo generada en el proceso, la temperatura en la que se realiza el proceso y la necesidad de controlar el proceso. Además, el proceso de tratamiento previo de la presente invención forma una

50

capa de inversión sobre todas las superficies metálicas expuestas, que es idónea como sustrato de prevención de la corrosión sobre el que se aplicará la pintura, en especial antes de realizar el recubrimiento eléctrico catódico por inmersión.

5 Según la finalidad de la invención, materializada y descrita ampliamente en la presente, la invención se refiere a un proceso de tratamiento previo químico, antes de aplicar un recubrimiento orgánico, de una estructura metálica compuesta que contiene por lo menos una porción de aluminio o de una aleación de aluminio, por lo menos una porción de cinc o de una aleación de cinc, y por lo menos una porción de acero, acero galvanizado o una aleación de acero galvanizado, el proceso consiste en: (I) tratar la estructura metálica compuesta con una solución de fosfatado de cinc que tenga menos de 5 g/l de iones fosfato y más de 0,2 g/l de iones nitrito, la solución de fosfatado de cinc forma una capa de fosfato de cinc cristalino que recubre la superficie y tiene un peso de recubrimiento comprendido entre 10 0,5 y 5 gramos por metro cuadrado (abreviado a continuación por g/m^2) sobre las porciones de cinc o de aleación de cinc y las porciones de acero, acero galvanizado y/o aleación de acero galvanizado, pero sin formar una capa de fosfato de cinc sobre las porciones de aluminio ni de aleación de aluminio; y (II) a continuación, con o sin enjuague intermedio con agua, poner en contacto la estructura metálica compuesta con una solución de tratamiento que tiene un pH comprendido entre 3,3 y 10 y que no disuelve más del 60% de la capa de fosfato de cinc cristalino formada sobre las porciones de cinc o de aleación de cinc y las porciones de acero, acero galvanizado y/o aleación de acero galvanizado, dicha solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) contiene además: a) de 0,30 a 3,0 g/l de cationes de cinc; b) de 0,05 a 2,0 g/l de cationes de manganeso (II); dicha solución de fosfatado de cinc fosfatado del paso (I) tiene un valor de acidez libre -1,0 a 3,0 puntos y una concentración de iones fluoruro libres dentro de la 20 solución de fosfatado de cinc con arreglo al paso (I) del proceso, medida en g/l, en una temperatura específica T (en °C) que es inferior a un valor de $8/T$.

La condición de que no se tiene formar una capa de fosfato de cinc sobre las porciones de aluminio durante el paso de tratamiento (I) debe entenderse en el sentido de que no se forme una capa cristalina cerrada y sellada y que el peso por unidad de superficie del fosfato de cinc que pueda depositarse no superará los $0,5 \text{ g/m}^2$. Con el fin de 25 cumplir esta condición, los baños de fosfatado pueden formularse de modo arbitrario, en el supuesto de que se cumplan las condiciones específicas relativas a la concentración de fluoruro. Dichas condiciones de concentración de fluoruro se encontrarán en la patente europea nº 0 452 638 B1. Con arreglo a esta publicación, la concentración de iones fluoruro libres, medida en g/l, deberá cumplir la condición de que, en una temperatura específica T (en °C), se sitúe por encima de un valor de $8/T$. Pero, dado que dentro del alcance de la presente invención no debe 30 formarse una capa de fosfato de cinc sobre el aluminio en el paso de fosfatado (I), en una temperatura específica T (en °C), la concentración de iones fluoruro libres (in g/l) en el fosfatado deberá ser inferior a $8/T$.

Descripción detallada de las formas de ejecución de la invención

La siguiente descripción detallada de la invención no limita la invención. En su lugar, el alcance de la invención se define en las reivindicaciones anexas y en sus equivalentes.

35 Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos de ejecución, o en cualquier otra parte en la que se indique lo contrario, todas las cantidades numéricas de esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o de uso deberán entenderse como modificadas por el añadido "aproximadamente" cuando se describe el alcance más amplio de la invención. Sin embargo, en general se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. Además, a lo largo de la descripción y reivindicaciones, a menos que se indique explícitamente lo 40 contrario: porcentaje, "partes de" y valores de proporción son en peso; el término "polímero" incluye a "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como apropiado o preferido para una finalidad determinada en relación con la invención implica que son igualmente apropiadas o preferidas las mezclas de dos o más miembros cualesquiera de dicho grupo o clase; la descripción de los componentes en términos químicos se refiere a los componentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción y no necesariamente excluye las interacciones químicas entre los componentes de una mezcla después 45 de haberse mezclado; la especificación de materiales en forma iónica implica la presencia de contraiones suficientes para producir el estado eléctricamente neutro para la composición en su conjunto y cualesquiera contraiones implícitamente especificados de este modo se eligen con preferencia entre otros componentes explícitamente especificados en forma iónica, en la medida en que sea posible; por lo demás, tales contraiones pueden elegirse libremente, excepto para evitar los contraiones que actúan de forma negativa para los objetos de la invención; y el término "mol" 50 y sus variaciones pueden aplicarse a compuestos químicos iónicos, neutros químicamente inestables o de cualquier otro tipo, ya sea actual o hipotético, que se especifique mediante el o los tipos de átomos presentes y el número de cada tipo de átomo incluido en la unidad definida, así como a las sustancias que tienen moléculas neutras definidas.

El término "aluminio" se emplea aquí para indicar el aluminio puro y también una aleación de aluminio; el término 55 "cinc" indica el cinc puro y una aleación de cinc; y el término "acero" indica el acero puro, el acero galvanizado, y una aleación de acero galvanizado.

La presente invención se refiere en sentido amplio a un proceso de tratamiento previo de prevención de la corrosión, de múltiples pasos, realizado a baja temperatura, que genera poco lodo y trabaja con bajo contenido de fosfato, para el procesado simultáneo de sustratos que contienen acero, cinc y aluminio. En general, el proceso es un proceso de tratamiento previo de dos pasos que tiene los pasos convencionales intermedios de enjuague y lavado. Con el primer paso del tratamiento previo se obtiene poco o nada de recubrimiento de fosfato de cinc sobre el aluminio, mientras que con él se generan recubrimientos completos y uniformes de fosfato de cinc sobre el acero y el cinc. El segundo paso del tratamiento previo proporciona protección anticorrosiva para el aluminio, pero no reduce, sino que con preferencia mejora, las propiedades de prevención de la corrosión del recubrimiento de fosfato de cinc aplicado sobre el cinc y el acero. En el segundo paso, la naturaleza y la concentración de las soluciones deberán elegirse de modo que, por un lado, se forme una capa de forma fiable sobre las superficies de aluminio, pero, por otro lado, las capas de fosfato de cinc cristalino formadas sobre las superficies de acero y de cinc no resulten excesivamente dañadas.

El proceso está diseñado de modo especial para utilizarse en la fabricación de automóviles. En la fabricación de automóviles, las carrocerías de automóvil o partes de la carrocería de automóvil, que contengan porciones estructurales de aluminio y/o de sus aleaciones además de porciones estructurales de cinc y/o sus aleaciones y acero y/o acero galvanizado, se someten a un tratamiento previo químico de inversión, antes de recibir la pintura. En este contexto se emplea actualmente de modo convencional un recubrimiento eléctrico catódico por inmersión como primera fase de la pintura. El proceso según la invención es especialmente indicado como tratamiento previo para esta fase.

20 A. El primer paso del proceso

La solución de fosfato de cinc empleada para el primer paso del tratamiento previo tiene con preferencia una concentración baja de ion fosfato (PO_4^{3-}), inferior a 5 g/l de iones fosfato, y una concentración elevada de iones nitrito, superior a 0,2 g/l de iones nitrito, y con preferencia superior a 0,3 g/l de iones nitrito. Las condiciones de baja concentración de fosfato y alta concentración de nitrito reducen la cantidad de lodo generada por la utilización de la solución. Además, la solución de fosfato de cinc se utiliza con preferencia a temperaturas bajas, con preferencia entre 20°C y 40°C y con mayor preferencia entre 30°C y 35°C. La solución de fosfato de cinc puede tener muchos componentes y formularse por lo menos de tres maneras diferentes, suponiendo que se cumplan la concentración baja de iones fosfato, la concentración elevada de iones nitrito y la temperatura baja.

1. Primer tipo de solución de fosfato de cinc

30 Según un aspecto de la presente invención, la solución de fosfato de cinc puede tener las condiciones de baja concentración de fosfato, concentración elevada de nitrito y una temperatura baja.

Con arreglo al documento WO 01/32953 y la presente invención, el primer tipo de solución de fosfato de cinc consta con preferencia esencialmente de, o con mayor preferencia consta de agua y los componentes siguientes:

35 (A) un componente de aniones fosfato disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo menor que 5,0 g/l;

(B) un componente de cationes de cinc disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,93, 0,95 ó 0,97 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,8, 1,6, 1,50, 1,40, 1,3 5, 1,30, 1,25, 1,20, 1,15, 1,10, 1,05 ó 1,00 g/l; y

40 (C) un componente de cationes manganeso (II) disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45 ó 0,48 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,2, 1,0, 0,90, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55 ó 0,50 g/l.

45 Opcionalmente, la primera solución de fosfato de cinc puede incluir también uno o más de los componentes siguientes:

(D) un componente de por lo menos uno de:

- cationes de níquel (II) disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 ó 0,60 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,3 ó 1,1 g/l; y

- cationes de cobre disueltos que tienen una concentración que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,0001, 0,0003, 0,0005, 0,0007, 0,0009, 0,0011, 0,0013, 0,0015, 0,0017, 0,0019 ó 0,0021 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,030, 0,025, 0,020, 0,015, 0,010 ó 0,070 g/l;

5 (E) un componente de aniones que contienen flúor disueltos, que tienen un equivalente estequiométrico en forma de fluoruro, que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50 ó 0,55 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,2, 1,0, 0,90 ó 0,80 g/l;

10 (F) un componente de iones nitrato disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ó 3,9 g/l y con independencia, por lo menos por economía, con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 20, 15, 12, 10 ó 8,8 g/l; y

(G) un componente acelerante disuelto, distinto del nitrito, formado por lo menos por una sustancia elegida entre el grupo formado por:

- 15 - de 0,3 a 4 g/l de iones clorato;
 - de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzeno-sulfonato;
 - de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato;
 - de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol;
 - de 0,005 a 0,15 g/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o fijada;
- 20 - de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o fijada; y
 - de 0,1 a 10 g/l de azúcar reductor.

2. Segundo tipo de solución de fosfato de cinc

Con arreglo a un segundo aspecto de la presente invención, la solución de fosfato de cinc consta con preferencia esencialmente de, o con mayor preferencia consta de agua y los componentes siguientes:

25 (A) un componente de aniones fosfato disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo inferior a 5,0 g/l;

(B) un componente de cationes de cinc disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,90, 1,00, 1,10, 1,20, 1,30, 1,35, 1,40, 1,43 ó 1,47 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 3,0, 2,5, 2,2, 2,0, 1,95, 1,90, 1,87 ó 1,85 g/l; y

30 (C) un componente de cationes manganeso (II) disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35 ó 0,37 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,2, 1,0, 0,90, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55, 0,50, 0,45 ó 0,41 g/l.

35 Uno o más de los componentes siguientes pueden estar también presentes en la segunda solución de fosfato:

(D) un componente de cationes de níquel (II) disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,10, 0,20, 0,30, 0,35, 0,38, 0,40, 0,42, 0,44 ó 0,46 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,0, 0,8, 0,7, 0,65, 0,6, 0,57, 0,54 ó 0,51 g/l;

40 (E) un componente de aniones que contienen flúor disueltos que tienen un equivalente estequiométrico en forma de fluoruro que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,85, 0,9, 0,94, 0,96, 0,98, 1,0, 1,02 ó 1,04 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0, 1,5, 1,3, 1,2, 1,15, 1,1 ó 1,05 g/l;

45 (F) un componente de iones nitrato disueltos que tienen una concentración en la composición de trabajo que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,2, 5,4, 5,6 ó 5,8 g/l y con independencia, por lo menos por economía, y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 20, 15, 12, 10, 8,8, 8, 7,5, 7, 6,7, 6,5, 6,3, 6,1, 6 ó 5,9 g/l; y

(G) un componente acelerante disuelto que contiene por lo menos una sustancia elegida entre el grupo formado por:

- 50 - de 0,3 a 4 g/l de iones clorato;
 - de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzeno-sulfonato;

- de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato;
- de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol;
- de 0,005 a 0,15 g/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o fijada;
- de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o fijada; y
- 5 - de 0,1 a 10 g/l de azúcar reductor.

Si las composiciones de la primera y segunda soluciones de fosfato de cinc tienen un pH inicial inferior a $3,80 \pm 0,03$, entonces tendrán puntos positivos de ácido libre, que se definen cuantitativamente como iguales al número de mililitros (abreviados a continuación por "ml") de un álcali de concentración 0,100 N requerido para la valoración volumétrica de una muestra de 10 ml de la composición hasta un pH de $3,80 \pm 0,03$. Si el valor inicial del pH de las

10 soluciones primera y segunda de fosfato de cinc es mayor que $3,80 \pm 0,03$, entonces tendrán puntos negativos de ácido libre, que se definen como el número negativo de los mismos valores absolutos como el número de ml de un ácido fuerte requerido para la valoración volumétrica de una muestra de 10 ml de la composición hasta un pH de $3,80 \pm 0,03$. Si las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc tienen un pH de $3,80 \pm 0,03$, entonces tienen 0,0 puntos de ácido libre. Además de contener los componentes recién mencionados, una composición de trabajo de las

15 soluciones primera y segunda de fosfato tienen con preferencia un valor de ácido libre que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, -1,0, -0,5, 0,0, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 ó 0,49 puntos y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 3,0, 2,5, 2,0, 1,90, 1,80, 1,70, 1,60, 1,50, 1,40, 1,30, 1,20, 1,10, 1, 0,9, 0,8, 0,75, 0,7, 0,65, 0,6 ó 0,55 puntos.

Es preferida la presencia de cationes de níquel en una composición de las soluciones fosfato primera y segunda, a menos que las leyes anticontaminación del país en que vaya a utilizarse la composición hagan económicamente inviable la presencia del níquel. En tal caso, como alternativa es preferida la presencia de iones de cobre, a menos que sean también inviables económicamente por razones de contaminación.

20

En general es preferida la presencia de aniones que contienen fluoruro en una composición de las soluciones de fosfato primera y segunda, en especial cuando se fosfata el aluminio en la mayor parte de condiciones. Cuando se fosfatan superficies de acero o de cinc, por ejemplo de acero galvanizado, todo el fluoruro presente es con preferencia fluoruro complejo, pero cuando se fosfata el aluminio, algo del fluoruro estará presente con preferencia en forma de "fluoruro libre", una característica de la composición que puede medirse con un electrodo sensible a los iones fluoruro en contacto con la composición y está conectado eléctricamente a un electrodo de referencia también en el mismo volumen de composición, como es ya conocido de los expertos. El fluoruro complejo se suministra con preferencia a las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc por lo menos mediante uno de los siguientes: ácido tetrafluorborico, ácido hexafluorsilícico, ácido hexafluortitanico, ácido hexafluorcircónico y sales de todos estos ácidos. Por lo menos por economía, el más preferido es el ácido hexafluorsilícico. Cuando se necesita o desea el fluoruro libre, entonces se suministra con preferencia con ácido fluorhídrico y/o hidrogenofluoruro amónico.

25

30

Es preferida la presencia de nitrato en las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc y el nitrato se suministra con preferencia y con independencia por lo menos en parte con ácido nítrico, aunque pueden utilizarse también las sales nitrato. Si se emplea el nitrato, entonces estará presente con preferencia en una proporción con el fosfato que sea por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,20:1, 0,25:1, 0,30:1, 0,37:1, 0,39:1, 0,41:1, 0,80:1, 1,2:1, 1,6:1 ó 1,9:1 y con independencia, por lo menos por economía, con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 30:1, 20:1, 10:1, 5:1, 3:1, 2,5:1, 2,2:1 ó 2:1. La principal razón identificada de la preferencia por la presencia de nitrato es por lo menos las proporciones anteriores con respecto al fosfato es la mejor resistencia a la corrosión después del pintado, en ensayos del tipo GM 9540P, en especial sobre acero laminado en frío.

35

40

El nitrito se emplea como acelerante de las soluciones primera y segunda de fosfato, porque tiene una gran fiabilidad y eficacia técnicas en una concentración baja. Si se emplea el nitrito como acelerante, su concentración será con preferencia por lo menos de 0,2 g/l y con mayor preferencia por lo menos de 0,3 g/l. Debido a que el nitrito tiende a descomponerse con gran rapidez en soluciones ácidas, con preferencia no se añade a una composición de fosfato hasta poco antes de utilizarla y, por tanto, con preferencia no se incluye en los concentrados de adición o de relleno.

45

Si se prefiere la conveniencia de un relleno de envase único, entonces es preferida la hidroxilamina en una de sus formas estables fijadas como acelerante para las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc. En general, las sales de hidroxilamina con cualquier ácido fuerte son suficientemente estables en las composiciones de la invención para incluirse de modo práctico en concentrados de envase único, siendo especialmente preferida la sal sulfato por lo menos por razones económicas. Las oximas pueden tomarse como fuente apropiada de hidroxilamina. Con independencia de la fuente específica, cuando se emplea la hidroxilamina como acelerantes para las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc, la concentración, medida en su equivalente estequiométrico como hidroxilamina, es con preferencia por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,20, 0,25, 0,30, 0,33, 0,36 ó 0,39 g/l y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 1,5, 1,0, 0,90, 0,80, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65 ó 0,61 g/l.

50

55

Un proceso de fosfatado empleando la solución primera o segunda de fosfato de cinc puede llevarse a la práctica poniendo en contacto un sustrato debidamente preparado con una de las dos soluciones. Puede aplicarse cualquier método para efectuar este contacto, siendo preferido en general el de inmersión y pulverización, en función del tamaño y de la complejidad de la geometría de la superficie que se pretende fosfatar, hechos ya conocidos en la técnica. Por lo general se obtienen resultados consistentes de fosfatado, y por ello es preferido hacerlo así, cuando se controla la temperatura de la composición de fosfatado mientras está en contacto con la superficie a fosfatar. La segunda solución de fosfato de cinc trabaja con preferencia a temperaturas bajas, con preferencia entre 20°C y 40°C y con mayor preferencia entre 30°C y 35°C. El peso de recubrimiento fosfato formado puede determinarse por métodos ya conocidos de la técnica. Esta característica del proceso según la invención se denomina normalmente como "peso de recubrimiento", que se define como la masa de recubrimiento expresada en g/m². Para las superficies predominantemente ferrosas, como es el acero laminado en frío, el peso del recubrimiento se situará con preferencia por lo menos en, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 ó 0,86 g/m² y con independencia y con preferencia no será mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 5,0, 4,5, 4,0, 3,5, 3,3, 3,0, 2,8 ó 2,6 g/m². Para superficies que sean predominantemente de cinc, como son todos los tipos de acero galvanizado, el peso de recubrimiento se situará con preferencia por lo menos en, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,90, 1,00 ó 1,10 g/m² y con independencia y con preferencia no será mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0, 4,5, 4,1 ó 3,8 g/m².

El tiempo de contacto entre las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc y el sustrato compuesto en un proceso según la invención por lo general no es crítico en absoluto, si se logra el peso de recubrimiento deseado, probablemente porque la velocidad de formación del recubrimiento es mucho mayor que el inicio del contacto de una superficie metálica fresca con las soluciones primera y segunda de fosfato de cinc que incluso después de que se haya formado inicialmente un fino recubrimiento de fosfato. Como norma general, cuando el contacto se realiza por inmersión, el tiempo de contacto se sitúa con preferencia por lo menos en, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,2, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7 ó 1,9 minutos y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 30, 20, 15, 10, 5, 3,0, 2,7, 2,5, 2,3 ó 2,1 minutos. Cuando el contacto se realiza por pulverización, el tiempo de contacto se sitúa con preferencia por lo menos en, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,90 ó 0,95 minutos y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 10, 7, 5, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5 ó 2,1 minutos.

Antes de ponerse en contacto con la primera o la segunda solución de fosfato de cinc, un sustrato compuesto que quiera fosfatarse en un proceso según la invención deberá con preferencia limpiarse, enjuagarse y activarse por cualquiera de los métodos ya conocidos en la técnica para este fin. De igual manera, una vez se haya completado el tiempo deseado de contacto entre la primera o la segunda solución de fosfato de cinc y un sustrato compuesto, con preferencia se retirará el sustrato del contacto con la composición de fosfatado, se enjuagará con agua y seguirá el proceso de tratamiento.

3. Tercer tipo de solución de fosfato de cinc

Con arreglo al tercer aspecto de la presente invención, la tercera solución de fosfato de cinc puede tener sus condiciones de baja concentración de fosfato, alta concentración de nitrito y baja temperatura.

Con arreglo al documento GB 2 199 047 A y a la presente invención, el tercer tipo de solución de fosfato de cinc contiene nitrato, fluoruro, menos de 5 g/l de fosfato y de 1,5 a 2,5 g/l de cinc. La proporción ponderal entre cinc y fosfato (Zn/PO₄) se situará con preferencia entre 0,08 y 0,21 y el valor de acidez libre se situará entre -0,1 y 0,1 cuando la cantidad de cinc es de 1,5 g/l, se situará entre 0,1 y 0,5 cuando la cantidad de cinc es de 2,5 g/l, y se situará en un valor intermedio intercalado cuando las cantidades de cinc son intermedias. La solución incluye también un acelerante, con preferencia iones nitrito que tienen una concentración superior a 0,2 g/l y con mayor preferencia superior a 0,3 g/l, para acelerar la disolución del acero de la superficie del acero y para facilitar la deposición de la fosfocita. Con esta solución es posible obtener buenos recubrimientos a temperaturas baja, por ejemplo entre 20°C y 40°C y con mayor preferencia entre 30°C y 35°C.

Antes del tratamiento con la tercera solución de fosfato de cinc, el sustrato debería limpiarse por un proceso de limpieza convencional, que se realizará antes del fosfatado de cinc. Una vez limpia, la superficie puede someterse también con preferencia a un acondicionado superficial convencional. Después se trata la superficie metálica limpia y acondicionada con la tercera solución de recubrimiento de fosfato de cinc. El tratamiento se realiza con preferencia por inmersión, efectuándose con preferencia a temperaturas entre 20°C y 40°C y con mayor preferencia entre 30°C y 35°C. La tercera solución es una solución de recubrimiento de fosfato de cinc que contiene nitrato y fluoruro. Son parámetros especialmente importantes de la solución su concentración de cinc, la inclusión de una cantidad apropiada de un acelerante adicional, aparte del nitrato que ya está en la solución, y la relación entre su acidez libre y la cantidad de cinc.

Por lo general, la cantidad de cinc es superior a 1,5 g/l, lo cual permite aumentar la velocidad de deposición del recubrimiento fosfato apropiado sobre las láminas de acero o sobre otras superficies. Si la cantidad de cinc es inferior a 1,5 g/l, entonces no se puede formar el recubrimiento de fosfato en la cantidad deseada y si la cantidad de cinc es mayor que 2,5 g/l, el recubrimiento se hace demasiado pesado y resulta difícil obtener una proporción elevada de P/P+H. Por consiguiente, la adhesión de la película de pintura y la corrosión son peores.

La acidez libre elegida dependerá de la concentración de cinc, la acidez libre óptima aumenta a medida que aumenta la concentración de cinc. De ello resulta que el pH de la tercera solución de fosfato de cinc puede aumentarse y esto amplía el abanico de condiciones en las que puede conseguirse una precipitación satisfactoria del fosfato de cinc. En particular, la acidez libre deberá situarse entre -0,1 y +0,1 cuando la cantidad de cinc es de 1,5 g/l, debería ser de 0,1 a 0,5 cuando la cantidad de cinc es de 2,5 g/l y en las cantidades intermedias de cinc la acidez libre debería adoptar valores intermedios intercalados.

Si los valores del cinc y de la acidez libre se eligen de la manera indicada, el recubrimiento resultante puede tener una proporción de P/P+H insatisfactoriamente baja. Por ejemplo, la proporción se sitúa con preferencia por lo menos en 0,7 y con preferencia especial por lo menos en 0,8. Por lo tanto se añade un acelerante complementario con el fin de acelerar la disolución del hierro de la superficie del acero y de facilitar la deposición de la fosfolita sobre la superficie en el recubrimiento. De este modo, la reactividad del proceso es tal que el recubrimiento de fosfato resultante proporciona un alto nivel de calidad a la película. Es preferido en particular incluir un acelerante nitrito en una cantidad superior a 0,2 g/l de iones nitrito, y con mayor preferencia superior a 0,3 g/l de iones nitrito.

La proporción Zn/PO_4 debería situarse entre 0,08 y 0,21. Si este valor es inferior a 0,08, entonces empeora seriamente la tendencia a formar un recubrimiento de fosfato y si el valor es superior a 0,21, entonces no se obtiene ventaja alguna y el tamaño del cristal puede hacerse demasiado grueso. El tamaño del cristal se sitúa con preferencia principalmente en el intervalo comprendido entre 2 y 5 μm .

La presencia de fluoruro contribuye al mordentado uniforme de la superficie del acero así como a la densificación de los cristales de fosfato. El fluoruro puede introducirse en forma de fluoruro simple o de fluoruro complejo. La cantidad de fluoruro se sitúa con preferencia entre 0,5 y 1,5 g/l. Si la cantidad es inferior a 0,5 g/l, entonces el mordentado tiende a no ser uniforme y la densificación de los cristales del recubrimiento de fosfato puede ser deficiente. Si la cantidad es superior a 1,5 g/l, el recubrimiento de fosfato tiende a hacerse demasiado fino y puede ser difícil alcanzar las propiedades de calidad.

Además de contener cinc, fosfato, nitrato, fluoruro y acelerante, todos ellos descritos previamente, es especialmente preferido que la tercera solución de fosfato de cinc contenga níquel y una pequeña cantidad de hierro ferroso y de manganeso.

La inclusión del níquel contribuye a la densificación de los cristales del recubrimiento de fosfato y proporciona una mejor resistencia a la corrosión y una mejor adhesión de la pintura. La cantidad de níquel se sitúa con preferencia entre 0,5 y 1,5 g/l. Si la cantidad es inferior a 0,5 g/l, entonces se observa una mejora inadecuada de la densidad de los cristales del recubrimiento de fosfato, de la resistencia a la corrosión y de la adhesión de la pintura. Las cantidades superiores a 1,5 g/l no son económicas, porque no proporcionan mejora alguna.

El hierro ferroso sirve para elevar el valor del pH de la tercera solución de fosfato de cinc, en el que comienza a precipitar y de este modo facilita la formación del recubrimiento de fosfato. La cantidad de hierro ferroso se situará con preferencia en el intervalo de 2 a 20 mg/l. Las cantidades inferiores a 2 mg/l aumentan de modo inadecuado el pH, en el que se inicia la formación del precipitado, de aquí resulta la formación retrasada del recubrimiento de fosfato. Si la cantidad es superior a 20 mg/l, entonces se observa la tendencia a la formación de lodo de fosfato de hierro y la destrucción del equilibrio de la solución de tratamiento.

La inclusión de manganeso se traduce en una mejora de la adhesión secundaria de la película de pintura después de la impregnación con agua y por ello es especialmente preferida cuando se requieren tales propiedades. Si la cantidad de Mn^{2+} es superior a 1 g/l, entonces puede ser más difícil conseguir la formación del recubrimiento fosfato y se reduce en especial su velocidad de formación. Si la cantidad es inferior a 0,2 g/l, entonces no se saca beneficio alguno y por tanto la cantidad de manganeso se situará con preferencia entre 0,2 y 1 g/l.

El proceso preferido que utiliza la tercera solución de fosfato de cinc es para la formación de un recubrimiento de inversión de fosfato sobre estructuras compuestas, que se hayan limpiado y cuya superficie se haya acondicionado. En este proceso se tratan las estructuras compuestas por inmersión con la tercera solución de fosfato de cinc que contiene menos de 5 g/l de iones fosfato, de 5 a 15 g/l de nitrato, de 0,5 a 1,5 g/l de compuesto de flúor, de 0,5 a 1,5 g/l de níquel divalente, de 2 a 20 mg/l de hierro trivalente y de 1,5 a 2,5 g/l de cinc divalente, y la proporción ponderal entre cinc y fosfato tiene un valor comprendido entre 0,08 y 0,21. Dado que el ácido libre depende de la concentración de cinc, la tercera solución de fosfato de cinc contiene un acelerante nitrito en una concentración superior a 0,2

g/l de iones nitrito y el proceso se realiza a una temperatura de 15 a 39°C, o de 20 a 30 ó 35°C. El tratamiento de inmersión se realiza por lo general durante un tiempo de 0,5 a 3 minutos.

El aluminio puede limpiarse previamente con composiciones y un proceso de limpieza previa, descrito en solicitud de patente americana (US Statutory Invention Registration) US H2089 H, titulada COMPOSITIONS USEFUL FOR DEGREASING METAL SURFACES, cuya descripción se incorpora a la presente como referencia. Si el aluminio que se trata por el proceso y con las composiciones de la presente invención es difícil de limpiar y las composiciones de limpieza previa y el proceso de la US H2089 H son incapaces de limpiar el aluminio, entonces el primer paso del proceso de la presente invención puede destinarse también a mordentar (oxidar) el aluminio para prepararlo para el segundo paso del proceso y para eliminar cualquier resto de grasa, suciedad, óxidos, etc. de la superficie de aluminio.

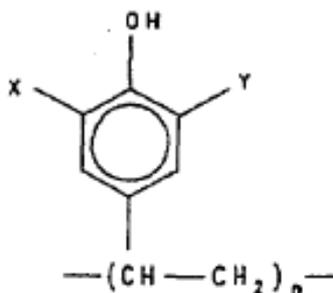
B. El segundo paso del proceso

El segundo paso (II) proporciona protección contra la corrosión al aluminio pero no reduce, sino que con preferencia mejora, las propiedades de prevención de la corrosión del acero o del cinc fosfatados con cinc.

Con arreglo al documento WO 99/12661 y a la presente invención, en el paso (II) pueden utilizarse las soluciones de la técnica anterior que producen una capa de inversión sobre el aluminio. Sin embargo, estas soluciones no debería disolver en exceso la capa de fosfato de cinc cristalino que se ha formado en el paso (I). El pH de estas soluciones debería situarse, pues, en el intervalo comprendido entre 3,3 y 10. De modo ventajoso, en el paso (II) se eligen soluciones que contienen componentes que además pasivan las capas de fosfato de cinc cristalino. Tales soluciones se mencionan a continuación a título de ejemplo. En el paso (II) se ponen en contacto las estructuras metálicas en general con las soluciones de tratamiento mediante pulverizado o inmersión. La temperatura de la solución de tratamiento del paso (II) se elige con preferencia entre 20 y 70°C.

A modo de ejemplo, en el paso (II) puede utilizarse una solución de tratamiento que tenga un pH comprendido entre 5 y 5,5 y que contengan en total de 0,3 a 1,5 g/l de iones hexafluortitanato y/o hexafluorcirconato. Puede ser ventajoso para la protección contra la corrosión de la capa de fosfato de cinc cristalino producida en el paso (I) que esta solución de tratamiento contenga además de 0,01 a 0,1 g/l de iones cobre en el paso (II).

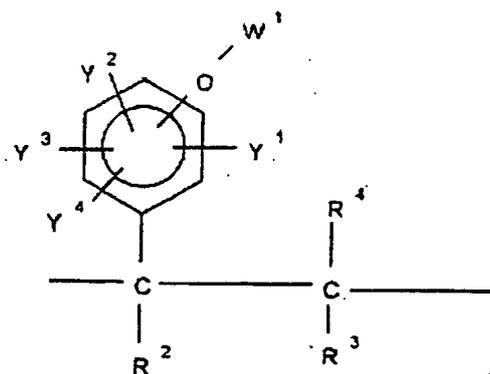
Puede utilizarse además una solución de tratamiento para el paso (II) que tenga un pH comprendido entre 3,5 y 5,8 y que contenga de 10 a 500 mg/l de polímeros orgánicos elegidos entre los compuestos poli-4-vinilfenol de la fórmula general (I) que se representa inmediatamente a continuación:



en la que n es un número entero entre 5 y 100, cada uno de X e Y con independencia entre sí es hidrógeno o un resto CRR^1OH , en el que cada uno de R y R^1 con independencia entre sí es hidrógeno o un resto alifático o aromático de 1 a 12 átomos de carbono.

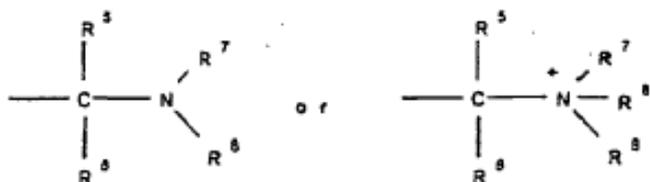
Para el paso (II) en particular son preferidas las soluciones de tratamiento que contienen derivados de polivinilfenol según las enseñanzas de la patente europea EP-0 319 016 B1. En este documento se describe también la obtención de dichos derivados de polivinilfenol. Por consiguiente, en el paso (II) se emplea con preferencia una solución de tratamiento que tiene un pH comprendido entre 3,3 y 5,8 y que contiene de 10 a 5000 mg/l de polímeros orgánicos elegidos entre los compuestos homopolímeros o copolímeros que contienen grupos amino, que comprenden por lo menos un polímero elegido entre el grupo formado por los materiales (α) y (β), en los que:

(α) está formado por moléculas de polímero, cada una de las cuales tiene por lo menos una unidad que se ajusta a la fórmula general (II) representada inmediatamente a continuación:



en la que:

- 5 - cada uno de R^2 a R^4 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula de componente a otra y de una unidad a otra de cualquier molécula de polímero que se ajuste a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula del polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y un resto arilo de 6 a 18 átomos de carbono;
- 10 - cada uno de Y^1 a Y^4 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajuste a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, excepto lo que se menciona más abajo, entre el grupo formado por: un resto hidrógeno; un resto $-CH_2Cl$; un resto alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; un resto arilo de 6 a 18 átomos de carbono; un resto que se ajusta a la fórmula general $-CR^{12}R^{13}OR^{14}$, en la que cada uno de R^{12} a R^{14} se elige entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxialquilo, un resto aminoalquilo, un resto mercaptoalquilo y un resto fosfoalquilo; y un resto Z que se ajusta a una de las dos fórmulas generales que siguen inmediatamente:



- 15 en las que cada uno de R^5 a R^8 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajusten a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxialquilo, un resto aminoalquilo, un resto mercaptoalquilo y un resto fosfoalquilo; y
- 20 R^9 se elige entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxio- o polihidroxio-alquilo, un resto amino- o poliamino-alquilo, un resto mercapto- o polimercapto-alquilo, un resto fosfo- o polifosfo-alquilo, un resto $-O$ y un resto $-OH$,

- 25 - por lo menos uno de Y^1 a Y^4 en por lo menos una unidad de cada molécula de polímero elegida es un resto Z, ya definido antes; y

- 30 - W^1 se elige, con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajusten a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto acilo, un resto acetilo, un resto benzilo, un resto 3-aliloxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-benciloxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-butoxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-alquiloxi-2-hidroxipropilo; un resto 2-hidroxiocetilo; un resto 2-hidroxialquilo; un resto 2-hidroxio-2-feniletilo; un resto 2-hidroxio-2-alquilfeniletilo; un resto bencilo, metilo, etilo, propilo, alquilo sin sustituir, alilo sin sustituir, alquilbencilo sin sustituir; un resto halo- o polihalo-alquilo, o halo- o polihalo-alqueno; un resto derivado de un producto de polimerización por condensación de óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de ellos, eliminando un átomo de hidrógeno de los mismos; y un resto catión de sodio, potasio, litio, amonio o amonio sustituido, o fosfonio o fosfonio sustituido; y
- 35

novolaca, los compuestos de lignina, los aldehídos, las cetonas y mezclas de los mismos, con el fin de obtener un producto de reacción de condensación, que opcionalmente, si fuera necesario, se puede hacer reaccionar después con (1) un aldehído o cetona y (2) una amina secundaria para introducir por lo menos un resto Z, ya definido previamente, en cada molécula, de modo que la molécula pueda considerarse como material (α) o (β).

- 5 Otro ejemplo de materiales más complejos que puede utilizarse como material (α) es un material en el que las cadenas de polímero son por lo menos de modo predominante copolímeros de 4-vinil-fenol simple o sustituido con otro monómero vinílico, por ejemplo el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, vinil-metil-cetona, isopropenil-metil-cetona, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, metacrilato de amilo, estireno, m-bromoestireno, p-bromoestireno, piridina, sales de dialildimetilamonio, 1,3-butadieno, acrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilamino-etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, éter de n-butilo y vinilo, éter de t-butilo y vinilo, m-cloroestireno, p-cloroestireno, p-cloroestireno, metacrilato de n-decilo, N,N-dialilmelamina, N,N-di-n-butilacrilamida, itaconato de di-n-butilo, maleato de di-n-butilo, metacrilato de dietilaminoetilo, monoviniléter del dietilenglicol, fumarato de dietilo, itaconato de dietilo, fosfato de dietilvinilo, ácido vinilfosfónico, maleato de diisobutilo, itaconato de diisopropilo, maleato de diisopropilo, fumarato de dimetilo, itaconato de dimetilo, maleato de dimetilo, fumarato de di-n-nonilo, maleato de di-n-nonilo, fumarato de dioctilo, itaconato de di-n-octilo, itaconato de di-n-propilo, éter de N-dodecilo y vinilo, fumarato ácido de etilo, maleato ácido de etilo, acrilato de etilo, cinamato de etilo, N-etil-metacrilamida, metacrilato de etilo, éter de etilo y vinilo, 5-etil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina-1-óxido, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de isobutilo, éter de isobutilo y vinilo, isopreno, metacrilato de isopropilo, éter de isopropilo y vinilo, ácido itacónico, metacrilato de laurilo, metacrilamida, ácido metacrílico, metacrilonitrilo, N-metilolacrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-isobutoximetilacrilamida, N-isobutoxi-metilmacrilamida, N-alquioximetilmacrilamida, N-alquioximetilmacrilamida, N-vinilcaprolactama, acrilato de metilo, N-metilmacrilamida, a-metilestireno, p-metilestireno, a-metil-estireno, p-metilestireno, 2-metil-5-vinilpiridina, metacrilato de n-propilo, p-estirenosulfonato sódico, metacrilato de estearilo, estireno, ácido p-estirenosulfónico, p-estirenosulfonamida, bromuro de vinilo, 9-vinil-carbazol, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-óxido de 2-vinilpiridina, 4-vinilpirimidina, y N-vinilpirrolidona.

Las siguientes preferencias, fundamentalmente por razones de economía, mejoran la resistencia a la corrosión y/o aumentan la solubilidad en agua, y se aplican, con independencia de cada preferencia, a las moléculas de los materiales (α) y (β):

- 30 - cada uno de R^2 a R^6 , R^{10} , R^{11} , W^1 y W^2 , con independencia entre sí y de una unidad a las demás dentro de la misma o de diferentes moléculas, es con preferencia un resto hidrógeno;
- cada uno de Y^1 a Y^6 , con independencia entre sí y de una unidad a las demás dentro de la misma o de diferentes moléculas, es con preferencia un resto hidrógeno o un resto Z;
- 35 - cada molécula de polímero contiene un número de unidades correspondientes a una de las fórmulas generales (II) y (III) definidas anteriormente, que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8 y con independencia y con preferencia no es mayor que 100, 75, 50, 40, 30 ó 20;
- 40 - en el total de materiales (α) y (β) de una composición empleada en el paso (II) según la invención, el número de restos Z guarda una proporción con el número de núcleos aromáticos que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,01:1,0, 0,03:1,0, 0,05:1,0, 0,10:1,0, 0,20:1,0, 0,40:1,0, 0,50:1,0, 0,60:1,0, 0,70:1,0, 0,80:1,0, 0,90:1,0 ó 0,95:1,0, y con independencia y con preferencia no es mayor que, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 2,0:1,0, 1,6:1,0, 1,50:1,0, 1,40:1,0, 1,30:1,0, 1,20:1,0, 1,10:1,0 ó 1,00:1,0; y
- 45 - en el total de materiales (α) y (β) de una composición empleada en el paso (II) según la invención, el número de "restos polihidroxi Z", que se definen como restos Z, en los que por lo menos uno de R^5 a R^8 de las fórmulas generales indicadas previamente para los restos Z tiene (i) de 3 a 8 átomos de carbono, o con preferencia de 4 a 6 átomos de carbono y (ii) tantos grupos hidroxilo, cada uno de ellos unidos a uno de los átomos de carbono, como átomos de carbono existan en los restos de R^5 a R^8 menos uno, guarda una proporción con el número de restos Z de la composición que es por lo menos de, el orden que se indica tiene una preferencia creciente, 0,10:1,0, 0,20:1,0, 0,30:1,0, 0,40:1,0, 0,50:1,0, 0,60:1,0, 0,70:1,0, 0,80:1,0, 0,90:1,0 ó 0,98:1,0 (la obtención de estos materiales se describe en las referencias mencionadas anteriormente).
- 50 La poli(5-vinil-2-hidroxi-N-bencil)-N-metilglucamina es un polímero específico del tipo más preferido, que, en el intervalo ácido del pH que tiene que estabilizarse, está presente por lo menos en parte en forma de sal amónica.

Pueden utilizarse soluciones que no contengan ningún otro ingrediente activo, aparte del derivado de polivinilfenol y un ácido para ajustar el pH, con preferencia el ácido fosfórico. Sin embargo, la adición de otros ingredientes activos, en particular de iones hexafluortitanato o hexafluorcirconato, puede mejorar la formación de la capa sobre el alumi-

5 nio. Por ejemplo, puede utilizarse una solución cuyo pH esté situado con preferencia en el intervalo comprendido entre 3,3 y 5,8 y que como polímero orgánico contenga de 100 a 5000 mg/l de un polímero orgánico en forma de derivado de metiletanolamina o de derivado de N-metilglucamina de polivinil-fenol y además de 10 a 2000 mg/l de iones fosfato, de 10 a 2500 mg/l de iones hexafluortitanato o hexafluorcirconato y de 10 a 1000 mg/l de iones manganeso.

10 En lugar de los derivados de polivinil-fenol, cuya obtención requiere un cierto coste, pueden utilizarse en el paso (II) soluciones o dispersiones de polímeros orgánicos elegidos entre los homopolímeros y/o copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico así como sus ésteres. Estas soluciones o dispersiones tienen con preferencia valores de pH comprendidos entre 3,3 y 4,8 y contienen de 250 a 1500 mg/l de polímeros orgánicos. Según las enseñanzas de la patente europea EP 0 08 942 B1, estas soluciones o dispersiones de polímeros pueden contener además hexafluortitanatos, hexafluorcirconatos y/o hexafluorsilicatos.

15 El proceso de dos pasos de la presente invención proporciona un tratamiento previo químico, antes de aplicar el recubrimiento orgánico a la estructura metálica compuesta, que contiene aluminio, cinc y acero en cualquier proporción. La concentración baja de iones fosfato (menos de 5 g/l) y la concentración alta de iones nitrito (mayor que 0,2 g/l) reduce la necesidad de controlar el proceso y reduce la cantidad de lodo producida durante el primer paso del proceso, reduciendo el impacto medioambiental del proceso. El hecho de trabajar a temperatura baja (menos de 40°C) durante el primer paso del proceso reduce el consumo energético de dicho proceso, proporcionando un ahorro de costes. Además, el proceso de tratamiento previo de la presente invención forma una capa de inversión en todas las superficies expuestas de cinc, acero y aluminio, que es idónea como sustrato de pintura para prevenir la corrosión, en especial antes de realizar el recubrimiento eléctrico catódico por inmersión.

Ejemplos

25 Se ensaya un proceso con los pasos según la invención con chapas metálicas de muestra (paneles de cuatro pulgadas por cuatro pulgadas) de acero laminado en frío (abreviado a continuación por "CRS"), aluminio 6111 ("Al 6111"), acero galvanizado electrolíticamente (abreviado a continuación por "acero EG") y acero galvanizado por inmersión en baño caliente (abreviado a continuación por "acero HDG"). Del modo convencional en el sector de fabricación de automóviles, las chapas metálicas se limpian en primer lugar con álcali, se activan con una solución activadora que contiene fosfato de titanio y después se enjuagan con agua desionizada. Se sumergen las chapas metálicas en un baño de fosfatado durante 120 segundos. El ciclo del proceso general de los ejemplos se recoge en la siguiente tabla 1.

30 La composición de la solución de fosfato empleada para las muestras se recoge en la siguiente tabla 2, y una composición teórica de la solución de fosfato se recoge en la siguiente tabla 3. En la tabla 4 se presentan ejemplos de pérdida de metal de sustrato y de peso de recubrimiento fosfato en las muestras sometidas al proceso de fosfatado de la presente invención. En la tabla 5 se recogen ejemplos de pérdidas de peso en muestras fosfatadas debidas a los tratamiento posteriores.

35 Tabla 1

		titanio (ppm)			proceso		método de aplicación
material	concentración	total	filtrable	pH	(°C) [(°F)] temperatura	(s) tiempo	
Parco Cleaner 1533	álcali libre = 5,9 puntos álcali total = 6,8 puntos			12	49 [120]	90	espray
agua caliente del grifo					32 [~90]	30	espray
Fixodine ZL	3 g/l (compuesto que contiene fosfato de titanio)	9	6	9,3	ambiente	30	espray
fosfato	ver ejemplos de proceso de fosfatado					120	inmersión
agua fría del grifo					16 [~60]	30	espray
tratamiento posterior "A"	1,59 g/l de H ₂ ZrF ₆ (del 45%)			4,12	ambiente	30	espray
o							
tratamiento posterior "B"	250 ppm de H ₂ ZrF ₆ (del 45%); 400 ppm de polímero orgánico*			4,23	ambiente	30	espray
agua desionizada					ambiente	30	espray

* derivado de polivinilfenol

Tabla 2

n° de proceso	composición de la solución de fosfatado (g/l)										parámetros de trabajo	
	ZnO	sol. de Ni ₃ (PO ₄) ₂ (8,25% de Ni, 37,6% de PO ₄)	MnO	H ₃ PO ₄	HN O ₃	H ₂ SiF ₆	Na-NO ₂	sol. de NaOH	Fe-SO ₄ -7H ₂ O	fluoruro libre	ácido libre puntos, 10 ml	temp. (°C) [(°F)]
1*	1,24	6,1	0,52	3,1	6,8	2	0,11	13,6	0,16		0,7	49 [120]
	sol. de Zn(NO ₃) ₂ (50% p/p)	sol. de Ni(NO ₃) ₂ (26% p/p)	sol. de Mn(NO ₃) ₂ (30% p/p)									
2	10,8	3,45	2,85	4,1	1	5,1	0,45	12,3		0,038	0,2	27 [80]
3	10,8	3,45	2,85	4,1	1,2	5,1	0,46	12,3		0,027	0,6	27 [80]
4	10,8	3,45	2,85	4,1	1,4	5,1	0,47	12,3		0,019	0,8	26 [79]
5	11,1	3,45	2,55	4,1	1	5,1	0,46	12,9		0,039	0,3	32 [90]
6	11,1	3,45	2,55	4,1	1,2	5,1	0,46	12,9		0,024	0,5	32 [90]
7	11,1	3,45	2,55	4,1	1,4	5,1	0,48	12,9		0,020	0,7	32 [90]

* ejemplo comparativo

Tabla 3

n° de proceso	composición teórica de una solución de fosfatado (g/l)							
	fosfato	fluoruro	manganeso	cinc	níquel	nitrate	nitrito	sodio
1	4,5	0,4	0,40	1,00	0,50	4,46	0,07	1,55
2	3	1	0,26	1,86	0,29	5,43	0,30	1,59
3	3	1	0,26	1,86	0,29	5,56	0,31	1,59
4	3	1	0,26	1,86	0,29	5,69	0,31	1,59
5	3	1	0,23	1,91	0,29	5,47	0,31	1,66
6	3	1	0,23	1,91	0,29	5,60	0,31	1,66
7	3	1	0,23	1,91	0,29	5,73	0,32	1,67

* ejemplo comparativo

Tabla 4

ej. nº	nº de proceso	sustrato	peso limpio (g)	peso recubierto (g)	peso arrastrado (g)	peso recub. (g/m ²)	pérdida de peso (g/m ²)
1	1	AI 6111	25,302	25,293	25,29	0,15	0,58
2	1	AI 6111	25,903	25,889	25,89	-0,05	0,63
7	2	AI 6111	38,101	38,096	38,088	0,26	0,42
8	2	AI 6111	37,846	37,835	37,827	0,26	0,61
9	3	AI 6111	38,047	38,036	38,035	0,03	0,39
10	3	AI 6111	38,037	38,029	38,028	0,03	0,29
11	4	AI 6111	37,703	37,695	37,694	0,03	0,29
12	4	AI 6111	38,250	38,245	38,245	0,00	0,16
13	5	AI 6111	38,671	38,660	38,658	0,06	0,42
14	5	AI 6111	38,659	38,659	38,654	0,16	0,16
15	6	AI 6111	37,844	37,850	37,840	0,32	0,13
16	6	AI 6111	37,728	37,732	37,721	0,36	0,23
17	7	AI 6111	38,654	38,654	38,651	0,10	0,23
18	7	AI 6111	37,499	37,495	37,492	0,10	0,23
19	1	CRS	63,978	64,020	63,956	3,10	1,07
20	1	CRS	67,042	67,083	67,024	2,86	0,87
21	2	CRS	98,676	98,748	98,651	3,13	0,81
22	2	CRS	99,198	99,277	98,18	3,13	0,58
23	3	CRS	99,639	99,677	99,6	2,49	1,26
24	3	CRS	99,258	99,311	99,224	2,81	1,10
25	4	CRS	99,403	99,453	99,379	2,39	0,77
26	4	CRS	99,004	99,055	98,982	2,36	0,71
27	5	CRS	100,439	100,512	100,418	3,04	0,68
28	5	CRS	97,654	97,718	97,634	2,71	0,65
29	6	CRS	99,284	99,351	99,271	2,58	0,42
30	6	CRS	98,237	98,304	98,226	2,52	0,36
31	7	CRS	98,857	98,902	98,841	1,97	0,52
32	7	CRS	96,636	96,685	96,624	1,97	0,39
33	1	EG	61,845	61,871	61,825	2,23	0,97
34	1	EG	63,458	63,484	63,437	2,28	1,02
35	2	EG	93,791	93,844	93,743	3,26	1,55
36	2	EG	93,474	93,526	93,44	2,78	1,10
37	3	EG	94,198	94,241	94,159	2,65	1,26
38	3	EG	92,17	92,211	92,13	2,62	1,29
39	4	EG	94,778	94,82	94,734	2,78	1,42
40	4	EG	93,599	93,639	93,555	2,71	1,42
41	5	EG	93,147	93,2	93,116	2,71	1,00
42	5	EG	92,237	92,289	92,204	2,74	1,07
43	6	EG	94,841	94,9	94,826	2,39	0,48
44	6	EG	93,832	93,884	93,811	2,36	0,68
45	7	EG	93,029	93,063	92,997	2,13	1,03
46	7	EG	93,99	94,031	93,963	2,20	0,87
47	2	HDG	95,041	95,083	95,004	2,55	1,19
48	2	HDG	95,74	95,79	95,71	2,58	0,97
49	3	HDG	93,981	94,023	93,94	2,68	1,32
50	3	HDG	98,741	98,789	98,696	3,00	1,45
51	4	HDG	106,568	106,612	106,52	2,97	1,55
52	4	HDG	107,082	107,124	107,031	3,00	1,65
53	5	HDG	94,818	94,875	94,785	2,91	1,07
54	5	HDG	95,844	95,905	95,811	3,04	1,07
55	6	HDG	95,102	95,148	95,08	2,20	9,71
56	6	HDG	96,265	96,315	96,239	2,45	0,84
57	7	HDG	94,714	94,75	94,678	2,32	1,16
58	7	HDG	96,68	96,722	96,649	2,36	1,00

Tabla 5

número del proceso de fosfato	sustrato	pérdida de peso debida al tratamiento posterior			
		tratamiento posterior "A"		tratamiento posterior "B"	
		gramos	g/m ²	gramos	g/m ²
2	AI 6111	0,003	0,15	0,000	0,00
2	CRS	0,004	0,19	0,000	0,00
2	EG	0,004	0,19	0,000	0,00
2	HDG	0,003	0,15	0,000	0,00
3	AI 6111	0,002	0,10	0,000	0,00
3	CRS	0,002	0,10	0,001	0,05
3	EG	0,001	0,05	0,000	0,00
3	HDG	0,004	0,19	0,002	0,10
4	AI 6111	0,001	0,05	0,000	0,00
4	CRS	0,001	0,05	0,001	0,05
4	EG	0,003	0,15	0,000	0,00
4	HDG	0,002	0,10	0,001	0,05
5	AI 6111	0,002	0,10	0,000	0,00
5	CRS	0,002	0,10	0,001	0,05
5	EG	0,002	0,10	0,001	0,05
5	HDG	0,002	0,10	0,001	0,05
6	AI 6111	0,001	0,05	0,000	0,10
6	CRS	0,003	0,15	0,002	0,05
6	EG	0,002	0,10	0,001	0,10
6	HDG	0,002	0,10	0,002	0,00
7	AI 6111	0,002	0,10	0,000	0,00
7	CRS	0,001	0,05	0,000	0,00
7	EG	0,000	0,00	0,000	0,00
7	HDG	0,000	0,00	0,000	0,00

Donde, en la tabla 5, los paneles se tratan durante 30 segundos con los tratamientos posteriores siguientes:

- (1) tratamiento posterior "A" = DY58AL; concentración = 15,6 puntos = 1,59 g/l de H₂ZrF₆ (45%); pH = 4,12; y
- 5 (2) tratamiento posterior "B" = TD1355CN/H₂ZrF₆; polímero orgánico = 400 ppm = 1350 ppm de TD1355CN = derivado de polivinilfenol; circonio = 50 ppm = 250 ppm de H₂ZrF₆ (45%); y pH = 4,23.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de tratamiento previo químico, antes del recubrimiento orgánico, de una estructura metálica compuesta que contiene por lo menos una porción de aluminio o de una aleación de aluminio, por lo menos una porción de cinc o de una aleación de cinc y por lo menos una porción de acero, acero galvanizado o de una aleación de acero galvanizado, el proceso consiste en:

5 (I) tratar la estructura metálica compuesta con una solución de fosfatado de cinc que tenga menos de 5 g/l de iones fosfato y más de 0,2 g/l de iones nitrito, la solución de fosfatado de cinc forma una capa de fosfato de cinc cristalino que recubre la superficie y tiene un peso de recubrimiento comprendido entre 0,5 y 5 gramos por metro cuadrado (abreviado a continuación por g/m²) sobre las porciones de cinc o de aleación de cinc y las porciones de acero, acero galvanizado y/o aleación de acero galvanizado, pero sin formar una capa de fosfato de cinc sobre la porción de aluminio ni de aleación de aluminio; y

10 (II) a continuación, con o sin enjuague intermedio con agua, poner en contacto la estructura metálica compuesta con una solución de tratamiento que tiene un pH comprendido entre 3,3 y 10 y que no disuelve más del 60% de la capa de fosfato de cinc cristalino formada durante el paso (I) sobre las porciones de cinc o de aleación de cinc y las porciones de acero, acero galvanizado y/o aleación de acero galvanizado, pero sin formar una capa de inversión sobre la porción de aluminio ni de aleación de aluminio;

dicha solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) contiene además:

a) de 0,30 a 3,0 g/l de cationes de cinc;

b) de 0,05 a 2,0 g/l de cationes manganeso (II);

20 dicha solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) tiene un valor de acidez libre de 1,0 a 3,0 puntos y una concentración de iones fluoruro libres en la solución de fosfatado de cinc según el paso (I) del proceso, medida en g/l, en una temperatura específica T (en °C), que es inferior a un valor de 8/T.

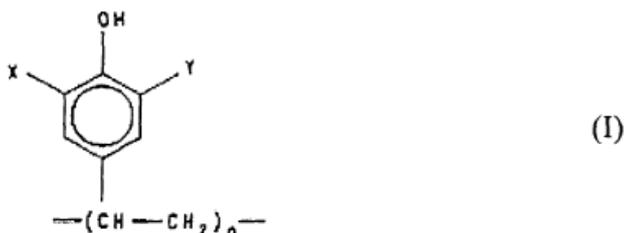
2. Un proceso definido en la reivindicación 1, en el que la solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) tiene una temperatura comprendida entre 20°C y 40°C; y en el paso (II) la solución de tratamiento no disuelve más del 25 %, con preferencia no disuelve más del 10 % de la capa de fosfato de cinc cristalino depositada en el paso (I).

3. Un proceso definido en la reivindicación 1 ó 2, en el que en el paso (I) la solución de fosfatado de cinc tiene una temperatura comprendida entre 30°C y 35°C.

4. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) tiene un pH comprendido entre 3,3 y 5,5 y contiene de 0,3 a 1,5 g/l de uno de los dos siguientes: iones de hexafluortitanato o iones de hexafluorcirconato, o de ambos.

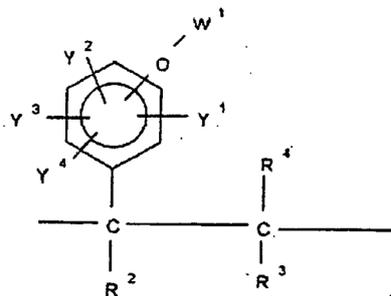
5. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) contiene además de 0,01 a 0,1 g/l de iones de cobre.

- 35 6. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) tiene un pH comprendido entre 3,5 y 5,8 y contiene de 10 a 500 mg/l de polímeros orgánicos elegidos entre moléculas de poli-4-vinilfenol que se ajustan a la fórmula general (I):



en la que n es un número entero entre 5 y 100, cada uno de X e Y con independencia entre sí es hidrógeno o un resto CRR¹OH, en el que cada uno de R y R¹ con independencia entre sí es hidrógeno o un resto alifático o aromático de 1 a 12 átomos de carbono.

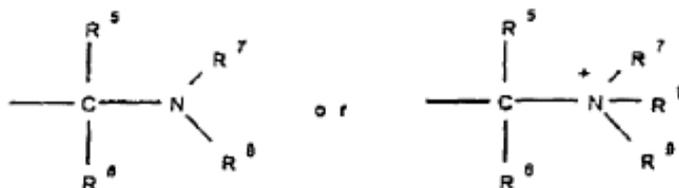
7. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) tiene un pH comprendido entre 3,3 y 5,8 y contiene de 10 a 5000 mg/l de polímeros orgánicos, cada uno de los cuales tiene por lo menos una unidad que se ajusta a la fórmula general (II):



5 en la que:

- cada uno de R^2 a R^4 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula de componente a otra y de una unidad a otra de cualquier molécula de polímero que se ajuste a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula del polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y un resto arilo de 6 a 18 átomos de carbono;

- 10 - cada uno de Y^1 a Y^4 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajuste a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, excepto lo que se menciona más abajo, entre el grupo formado por: un resto hidrógeno; un resto $-CH_2Cl$; un resto alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; un resto arilo de 6 a 18 átomos de carbono; un resto que se ajusta a la fórmula general $-CR^{12}R^{13}OR^{14}$, en la que cada uno de R^{12} a R^{14} se elige entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxialquilo, un resto aminoalquilo, un resto mercaptoalquilo y un resto fosfoalquilo; y un resto Z que se ajusta a una de las dos fórmulas generales que siguen inmediatamente:



- 20 en las que cada uno de R^5 a R^8 se elige con independencia de los demás y con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajusten a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxialquilo, un resto aminoalquilo, un resto mercaptoalquilo y un resto fosfoalquilo; y

- 25 R^9 se elige entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto alquilo, un resto arilo, un resto hidroxilo- o polihidroxilo-alquilo, un resto amino- o poliamino-alquilo, un resto mercapto- o polimercapto-alquilo, un resto fosfo- o polifosfo-alquilo, un resto $-O$ y un resto $-OH$,

- por lo menos uno de Y^1 a Y^4 en por lo menos una unidad de cada molécula de polímero elegida es un resto Z, ya definido antes; y

- 30 - W^1 se elige, con independencia de una molécula del componente con respecto a las demás y entre una y las demás unidades de cualquier molécula de polímero que se ajusten a esta fórmula, cuando haya más de una de tales unidades en una sola molécula de polímero, entre el grupo formado por un resto hidrógeno, un resto acilo, un resto acetilo, un resto benzoílo, un resto 3-aliloxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-benciloxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-butoxi-2-hidroxipropilo; un resto 3-alquiloxi-2-hidroxipropilo; un resto 2-hidroxioctilo; un resto 2-hidroxialquilo; un resto 2-hidroxio-2-feniletilo; un resto 2-hidroxio-2-alquilfeniletilo; un resto bencilo, metilo, etilo, propilo, alquilo sin sustituir, alilo sin sustituir, alquilbencilo sin sustituir; un resto halo- o polihalo-alquilo, o halo- o polihalo-alqueno; un resto derivado de un producto de polimerización por condensación de óxido de etileno,

óxido de propileno o una mezcla de ellos, eliminando un átomo de hidrógeno de los mismos; y un resto catión de sodio, potasio, litio, amonio o amonio sustituido, o fosfonio o fosfonio sustituido.

8. Un proceso definido en la reivindicación 7, en el que el polímero orgánico que contiene unidades que se ajustan a la fórmula general (II) se elige entre los productos de condensación de:
- 5 i) polivinil-fenol;
ii) formaldehído; y
iii) por lo menos una amina secundaria orgánica.
9. Un proceso definido en la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico que contiene unidades que se ajustan a la fórmula general (II) es la poli(5-vinil-2-hidroxi-N-bencil)-N-metilglucamina.
- 10 10. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 6 a 9, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) contiene además iones de hexafluortitanato y/o de hexafluorcirconato.
11. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) tiene un pH comprendido entre 3,3 y 5,8 y contiene:
- 15 i) de 100 a 5000 mg/l de un polímero orgánico en forma de derivado de metiletanolamina o de derivado de N-metilglucamina de polivinil-fenol según la reivindicación 9;
ii) de 10 a 2000 mg/l de iones fosfato;
iii) de 10 a 2500 mg/l de iones hexafluortitanato, de iones hexafluorcirconato o de ambos; y
iv) de 10 a 1000 mg/l de iones manganeso.
12. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) tiene un pH comprendido entre 3,3 y 4,8 y contiene de 250 a 1500 mg/l de polímeros orgánicos elegidos entre el grupo formado por los homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, de ácido metacrílico y los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico.
13. Un proceso definido en la reivindicación 12, en el que la solución de tratamiento empleada en el paso (II) contiene además iones hexafluortitanato, hexafluorcirconato y/o hexafluorsilicato.
- 25 14. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que la solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) contiene de 0,30 a 2,0 g/l de cationes de cinc y contiene además por lo menos uno o más de los siguientes:
- 30 c) de 0,1 a 2,0 g/l de cationes de níquel (II);
d) de 0,0001 a 0,03 g/l de cationes de cobre;
e) aniones que contienen flúor y tienen un equivalente estequiométrico en forma de fluoruro comprendido entre 0,05 y 2,0 g/l;
f) de 0,5 a 20 g/l de aniones nitrato; y
g) un componente acelerante disuelto, distinto del nitrito, formado por lo menos por una sustancia elegida entre el grupo formado por:
- 35 - de 0,3 a 4 g/l de iones clorato;
- de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenceno-sulfonato;
- de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato;
- de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol;
- de 0,005 a 0,15 g/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o fijada;
- 40 - de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o fijada; y
- de 0,1 a 10 g/l de azúcar reductor.
15. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 13, en el que la solución de fosfatado de cinc empleada en el paso (I) contiene de 0,30 a 3,0 g/l de cationes de cinc y contiene además por lo menos uno o más de los siguientes:
- 45 c) de 0,1 a 2,0 g/l de cationes de níquel (II);
e) aniones que contienen flúor y tienen un equivalente estequiométrico en forma de fluoruro comprendido entre 0,1 y 2,0 g/l;
f) de 1 a 20 g/l de aniones nitrato;
g) un componente acelerante disuelto, distinto del nitrito, formado por lo menos por una sustancia elegida entre el grupo formado por:
- 50

- de 0,3 a 4 g/l de iones clorato;
 - de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenceno-sulfonato;
 - de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato;
 - de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol;
- 5 - de 0,005 a 0,15 g/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o fijada;
- de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o fijada; y
- de 0,1 a 10 g/l de azúcar reductor.
16. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 15, en el que la capa de fosfato de cinc cristalino que cubre la superficie tiene un peso de recubrimiento comprendido entre 2 y 3 g/m² sobre las porciones de cinc o una aleación de cinc, acero, acero galvanizado, o una aleación de acero galvanizado.
- 10
17. Un proceso definido en la reivindicación 16, en el que la porción de cinc o de una aleación de cinc y la porción de acero, acero galvanizado o una aleación de acero galvanizado tiene una pérdida de peso de 1,7 g/m² y la porción de aluminio o de una aleación de aluminio tiene una pérdida de peso de 0,1 a 0,6 g/m².
18. Un proceso definido en una o más de las reivindicaciones de 1 a 17, en el que en el paso (I) se mordenta por lo menos una porción de aluminio o de una aleación de aluminio para eliminar los óxidos.
- 15