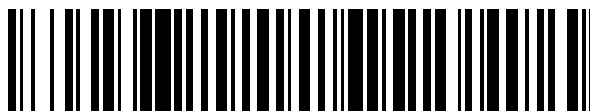


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 290**

51 Int. Cl.:

C23C 22/00 (2006.01)
C23C 22/60 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C23C 22/12 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011 E 11159220 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2503025**

54 Título: **Tratamiento anticorrosivo de varios pasos para componentes metálicos, que por lo menos parcialmente presentan superficies de cinc o de aleaciones de cinc**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER y
SCHEFFEL, RAINER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 428 290 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

Tratamiento anticorrosivo de varios pasos para componentes metálicos, que por lo menos parcialmente presentan superficies de cinc o de aleaciones de cinc

5 La presente invención se refiere al ámbito del fosfatado para el tratamiento previo anticorrosivo de superficies de cinc, centrado en la utilización de soluciones de fosfatado de cinc prácticamente libres de níquel y de cobalto o. Con la presente invención se aporta una alternativa al fosfatado tricatiónico de cinc, en la que en primer lugar antes del fosfatado de cinc se pasivan las superficies de cinc de un componente con una composición alcalina que contiene 10 iones hierro (III) y de este modo se realiza un acondicionamiento previo para el fosfatado de cinc prácticamente libre de níquel y de cobalto o. En otro aspecto, la invención se refiere a un componente, en especial una carrocería de automóvil, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc, dichas superficies de cinc están cubiertas por un sistema de dos capas, formado por una primera capa interna de pasivado que contiene hierro y se ha depositado sobre la superficie de cinc y una segunda capa externa de fosfato de cinc cristalino depositada sobre la capa interna.

15 El fosfatado de los metales con una solución fosfatante que contiene cinc persigue como objetivo generar sobre la superficie metálica capas de fosfato metálico firmemente compenetradas, que de por sí ya mejoran la resistencia a la corrosión y junto con las pinturas y otros recubrimientos orgánicos contribuyen a aumentar de modo esencial el anclaje de las pinturas y la resistencia contra la infiltración de carácter corrosivo. Tales procedimientos de fosfatado son conocidos desde hace mucho tiempo. Para el tratamiento previo a la pintura son idóneos en especial los procedi- 20 mientos de fosfatado de bajo contenido de cinc, en los que se aplican soluciones de fosfatado que tienen contenidos de iones cinc relativamente bajos, p.ej. de 0,5 a 2 g/l. Un parámetro esencial de estos baños de fosfatado de bajo contenido de cinc es la proporción ponderal entre los iones fosfato y los iones cinc, que se sitúa normalmente en una zona >8 y puede adoptar valores de hasta 30.

25 Se ha puesto de manifiesto que con la utilización combinada de otros cationes polivalentes en los baños de fosfatado de cinc se forman capas de fosfatado que tienen propiedades anticorrosivas y de adherencia de la pintura claramente mejoradas. Por ejemplo, los procedimientos de bajo contenido de cinc con la adición p.ej. de 0,5 a 1,5 g/l de iones manganeso y p.ej. de 0,3 a 2,0 g/l de iones níquel se vienen utilizando ampliamente como procedimientos 30 llamado tricatiónicos o fosfatado tricatiónico de cinc para el tratamiento previo de superficies metálicas antes del pintado, por ejemplo antes del pintado electroforético catódico por inmersión de las carrocerías de automóvil. El fosfatado tricatiónico de cinc tiene la ventaja de que no solo el cinc, sino también el hierro o el acero y el aluminio pueden dotarse de una excelente base de adherencia (imprimación) para las pinturas, formada por una capa de fosfato de cinc cristalino de calidad equiparable, que constituye una excelente imprimación para la siguiente aplica- 35 ción de la pintura por inmersión. En el fosfatado filmógeno, es decir, en la formación de recubrimiento de tipo capa cristalina homogénea de fosfato de cinc sobre el acero, acero cincado y aluminio, el fosfato tricatiónico de cinc no tiene hasta ahora ningún competidor solvente en cuanto a la calidad lograda en los recubrimientos.

40 Pero el elevado contenido de iones níquel de las composiciones para el fosfatado tricatiónico de cinc y por consiguiente de níquel y de compuestos de níquel en las capas de fosfato formadas conlleva inconvenientes en el sentido de que el níquel y los compuestos de níquel están clasificados como críticos desde el punto de vista de la protección del medio ambiente y de la higiene laboral. En los últimos tiempos se han descrito, pues, cada vez con mayor frecuencia procedimientos de fosfatado de bajo contenido de cinc que, sin el uso simultáneo de níquel, conducen a 45 capas de fosfato de alta calidad, cualitativamente similares a las conseguidas con los procedimientos en los que se emplea el níquel. Sin embargo se ha puesto de manifiesto que en general el fosfatado de acero cincado o de cinc con baños de fosfatado sin níquel conduce a una protección anticorrosiva insuficiente y a un anclaje insuficiente de la pintura.

50 En el ámbito de la fabricación de automóviles especialmente relevante para la presente invención se emplean cada vez más diversos materiales metálicos, que se incorporan a estructuras mixtas. En la fabricación de la carrocería se siguen empleando como siempre y de modo predominante los aceros más diversos, porque tienen características materiales específicas, pero también y cada vez más los metales ligeros como el aluminio, que son especialmente importantes con vistas a una reducción considerable del peso de la carrocería en su conjunto. En especial en la industria del automóvil se plantea a menudo el problema de que las superficies de cinc con los procedimientos de 55 fosfatado de cinc sin níquel ya conocidos del estado de la técnica se sitúan claramente por debajo de las superficies de acero en lo que respecta a la protección anticorrosiva contra la infiltración por debajo de la capa de pintura y al anclaje de la pintura; por otro lado las tecnologías más recientes, como el tratamiento de conversión con formación de capas de pasivado extremadamente finas y amorfas según análisis radiográfico, todavía no han alcanzado las prestaciones del fosfatado de cinc sobre acero.

60 Los documentos DE 19834796 y DE 19705701 publican un procedimiento en el que se emplea un fosfatado de cinc de bajo contenido de níquel, que, para lograr una buena protección anticorrosiva sobre una conjunto de metales, formado por acero, acero cincado y aluminio, requiere un pasivado posterior específico con iones de litio, cobre o plata.

65

En la patente DE 4341041 se describe un procedimiento de fosfatado de bajo contenido de cinc y sin níquel, que se basa en el uso del m-nitrobencenosulfonato como acelerante y de un contenido de nitrato relativamente bajo, inferior a 0,5 g/l, con el fin de conseguir buenos resultados anticorrosivos incluso sobre superficies de cinc.

- 5 La patente DE 19606017 publica también un procedimiento de fosfatado de bajo contenido de cinc, sin níquel, en el que la solución de fosfatado contiene iones de cobre para mejorar la protección anticorrosiva.

Se conocen también por el estado de la técnica procedimientos varios pasos para el pretratamiento anticorrosivo de superficies de cinc, en los que en un primer paso puede realizarse el tratamiento con una composición alcalina y en un paso posterior un fosfatado con cinc. La patente DE 2317896 describe por ejemplo un tratamiento previo alcalino de superficies de cinc con composiciones de metales pesados que contienen un complejante (secuestrante) y por ejemplo iones de hierro (III). Se describen pretratamiento alcalinos similares antes de un posible fosfatado con cinc en los documentos DE 1521854, DE 2017327, US 3,515,600, EP 0240943 y DE 19733972.

15 Partiendo de este estado de la técnica se sigue planteando el cometido de proporcionar un procedimiento alternativo de varios pasos para el tratamiento anticorrosivo, que con gran independencia del sustrato metálico aporta una protección anticorrosiva y un anclaje para la pintura que hasta el presente solamente podrían lograrse sobre superficies de hierro o acero realizando un fosfatado tricatiónico de cinc, en dicho procedimiento puede prescindirse en gran manera o totalmente de la utilización de metales pesados, en especial de níquel.

20 Este problema se resuelve con un procedimiento de tratamiento de varios pasos para un componente, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc o aleaciones de cinc, dicho componente se pone en contacto en el paso i) con una composición acuosa alcalina (A), que contiene:

- 25 a) por lo menos 50 mg/l de iones hierro (III),
 b) por lo menos 100 mg/l de secuestrantes elegidos entre compuestos orgánicos c1) que tienen por lo menos un grupo funcional elegido entre -COOX, -OPO₃X y/o -PO₃X, dicho X es un átomo de H o un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo, y/o fosfatos condensados c2), calculados como PO₄, dicha composición tiene una alcalinidad libre por lo menos de 1 punto, pero inferior a 6 puntos y un pH comprendido entre 10,5 y 14,
 30 y a continuación en el paso ii), con o sin paso intermedio de enjuague y con o sin activación previa, se pone en contacto con una composición acuosa ácida (B) para el fosfatado de cinc, que tiene un pH comprendido entre 2,5 y 3,6 y contiene

- 35 a) de 0,2 a 3,0 g/l de iones de cinc (II),
 b) de 5,0 a 30 g/l de iones fosfato calculados como P₂O₅, y
 c) en cada caso menos de 0,1 g/l, con preferencia en cada caso menos de 0,01 g/l, con preferencia especial en cada caso menos de 0,001 g/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, cantidades referidas en cada caso al elemento metálico.

40 Un componente, que presenta por lo menos parcialmente superficies de cinc o de aleaciones de cinc, abarca en el sentido de la presente invención no solo un semifabricado producido con cinc o con acero cincado, por ejemplo un fleje de acero cincado, sino también fabricados compuestos por materiales iguales o diferentes, por ejemplo una carrocería de automóvil formada por acero cincado, acero y aluminio.

45 Se entienden por aleaciones de cinc las aleaciones de la invención que tienen una fracción de átomos ajenos inferior al 50 % de los átomos. A continuación se emplea el término "cinc" no solo para el cinc puro, sino también para las aleaciones de cinc.

50 Se entiende por paso de enjuague según la invención el enjuague con agua del grifo o con agua desionizada ($K < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) para eliminar los residuos solubles en agua y las partículas del componente a tratar, procedentes del paso previo de tratamiento y que se han arrastrado hacia el componente, sobre el que han quedado adheridos.

55 Se entiende por activación según la invención la activación por lo menos de las superficies de cinc del componente con vistas al siguiente fosfatado, que favorece la formación de capas de fosfato de cinc cristalino fino y homogéneo. La activación, que se realiza según la invención inmediatamente antes del paso ii), en cualquier caso después del paso i), se efectúa con una composición acuosa que tiene un pH comprendido entre 3,5 y 13. La realización de la activación entre el paso i) y el paso ii) es preferida según la invención. Los expertos en fosfatado ya conocen en general las activaciones de este tipo y los baños correspondientes, que se han descrito por ejemplo en la patente EP 1368508.

60 Un parámetro determinante para la eficacia de las composiciones (A) en el paso i) del procedimiento de la invención es la alcalinidad libre. La alcalinidad libre se determina diluyendo 2 ml de solución de baño con preferencia hasta 50 ml y valorándola con un ácido 0,1 n, por ejemplo el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, hasta pH 8,5. El consumo de la solución de ácido en ml indica el valor puntual de la alcalinidad libre.

65

Con el término “fosfatos condensados” según el componente c1) del el paso i) del procedimiento de la invención se incluyen los metafosfatos ($\text{Me}_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$) y los di-, tri- y polifosfatos ($\text{Me}_{n+2}[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ o $\text{Me}_n[\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$), los isometafosfatos y los polifosfatos reticulados solubles en agua a temperatura ambiente, en los que Me significa átomos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos. Obviamente que en lugar de las sales solubles en agua pueden utilizarse también los correspondientes ácidos condensados del ácido fosfórico para la formulación de las composiciones (A), en el supuesto de que la alcalinidad libre se haya ajustado del modo indicado. La fracción ponderal de los “fosfatos condensados” según el componente c) del paso i) del procedimiento de la invención se calcula siempre como la cantidad correspondiente de PO_4 . De igual manera, para la determinación de las proporciones ponderales, en las que interviene una cantidad de fosfatos condensados, esta cantidad de fosfatos condensados se refiere siempre a la cantidad equivalente de PO_4 .

En el procedimiento de la invención se consigue depositan sobre las superficies de cinc del componente capas de fosfato de cinc cristalinas óptimas de un elevado poder cubriente y excelente anclaje sobre el sustrato de cinc, sin utilizar el fosfatado tricatiónico de cinc clásico que contiene iones de metales pesados basados en níquel y/o cobalto. Debido a la interacción entre las superficies de cinc pasivado o preacondicionado alcalinamente en el paso i) con el fosfatado de cinc sin níquel ni cobalto del paso ii) se generan capas de fosfato de cinc sobre las superficies de cinc del componente, que constituyen una imprimación de pintura protectora contra la corrosión, que equivale plenamente a la imprimación generada con el fosfatado tricatiónico de cinc clásico.

Se ha puesto de manifiesto que una composición alcalina acuosa (A) en el paso i) del procedimiento de la invención en especial cuando se tiene que aportar un pasivado adecuado de las superficies de cinc, que permita un buen anclaje del posterior fosfatado de cinc, cuando la alcalinidad libre tiene menos de 5 puntos. Esto es válido en especial para la aplicación de la composición (A) en un procedimiento de proyección, que produce un pasivado idóneo en especial cuando la alcalinidad libre se sitúa por debajo de los 4 puntos. De modo sorprendente se ha comprobado que la aplicación de capas gruesas de hierro sobre superficies de cinc, superiores a los 150 mg/m^2 , ha demostrado inconveniente para el procedimiento de la invención, ya que por interacción con el fosfatado de cinc se consiguen peores resultados de anclaje de las capas cubrientes orgánicas, de modo que las composiciones (A) del paso i) no debería presentar una alcalinidad libre demasiado elevado. Sin embargo, la alcalinidad libre debería situarse por lo menos en 2 puntos, para generar grosores de capa óptimos sobre las superficies de cinc, por lo menos de 20 mg/m^2 referidas al elemento hierro. Las composiciones (A), que tienen una alcalinidad libre superior a 6 puntos, dan lugar ciertamente grosores de capa elevadas de hierro sobre las superficies de cinc, pero el anclaje con las capas de pintura aplicadas después del paso ii) se reduce en gran manera por los elevados grosores de capa referidos al elemento hierro, de modo que también la protección anticorrosiva resulta menos eficaz o insuficiente.

La composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención tiene un pH por lo menos de 10,5. Por debajo de un pH de 10,5 no se forman grosores de capa de hierro de por lo menos 20 mg/m^2 sobre las superficies de cinc durante la puesta en contacto de las mismas con una composición (A), de modo que para valores de pH tan bajos no tiene lugar pasivado alcalino alguno de las superficies de cinc para el posterior fosfatado de cinc. Para minimizar el ataque de decapado de las superficies de cinc del componente es también preferido que el pH de la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención no se sitúe por encima de 13. Para el caso en el que el componente además de las superficies de cinc tenga también superficies de aluminio es ventajoso que el pH de la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención no adopte valores superiores a 11,5, porque de lo contrario el ataque más intenso de decapado provocaría una coloración negra intensa de las superficies de aluminio, también llamada “negrura de pozo”, que repercute negativamente en la eficacia del posterior tratamiento de conversión, por ejemplo en el fosfatado de cinc del paso ii) del procedimiento de la invención o en el caso del fosfatado de cinc ajustado para que no forme capa sobre el aluminio del paso ii) en un pasivado ácido posterior del procedimiento de la invención, basado en compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos circonio y/o titanio.

La porción de iones de hierro (III) en la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención se sitúa con preferencia en un valor no superior a 2000 mg/l . Las fracciones superiores de iones de hierro (III) son desfavorables para la realización del procedimiento, porque la solubilidad de los iones de hierro (III) en medio alcalino tiene que conservarse con porciones elevadas del secuestrante, sin que se consigan propiedades más favorables en cuanto al pasivado alcalino de las superficies de cinc. De todos modos son preferidas aquellas composiciones (A) en el paso i) del procedimiento de la invención, en las que la porción de iones de hierro (III) se sitúa por lo menos en 100 mg/l , con preferencia especial por lo menos en 200 mg/l , por un lado para asegurar un pasivado alcalino de las superficies de cinc en el paso i) del procedimiento de la invención dentro de los tiempos de tratamiento típicos, inferiores a dos minutos y por otro lado para lograr capas de fosfato de una calidad excelente en el paso ii) del procedimiento de la invención.

Los secuestrantes del componente c) de la composición alcalina (A) del paso i) del procedimiento de la invención están presentes con preferencia en una cantidad tal que la proporción molar entre todos los componentes c) y los iones de hierro (III) sea superior a 1:1 y con preferencia especial sea por lo menos de 2:1, con preferencia muy especial sea por lo menos de 5. Se ha demostrado que la utilización de la cantidad de secuestrantes en un exceso estequiométrico es ventajosa para la realización del procedimiento, porque de esta manera la porción de iones de hierro (III) se mantiene de forma duradera en la solución. De este modo se reprime por completo la precipitación de

los hidróxidos de hierro insolubles, de modo que la composición (A) permanece estable de forma duradera y no disminuye su concentración de iones de hierro (III). Con todo tiene lugar al mismo tiempo una precipitación suficiente de una capa inorgánica, que contiene iones hierro, sobre las superficies de cinc. Un exceso de secuestrante no reprime, pues, la precipitación ni la deposición de sales de hierro insolubles en una zona de reacción contigua a la superficie de cinc, en la que debido al ataque de decapado de la composición (A) la alcalinidad es elevada. Sin embargo, por motivos económicos y para la utilización de los secuestrantes preservando los recursos es preferido que la proporción molar entre el componente c) y los iones de hierro (III) de la composición (A) no supere el valor de 10.

En una forma preferida de ejecución, la composición (A) puede contener en el paso i) del procedimiento de la invención de modo adicional por lo menos 100 mg/l de iones fosfato. Esta concentración de iones fosfato condiciona que, además de los iones de hierro, también los iones fosfato constituyan un ingrediente esencial de la capa de pasivado generada en el paso i) sobre las superficies de cinc. Se ha puesto de manifiesto que semejantes capas de pasivado son ventajosas para el siguiente fosfatado de cinc y por su interacción con el fosfatado de cinc confieren una buena adherencia a las capas de pintura aplicadas con posterioridad. Por consiguiente, en el paso i) del procedimiento de la invención es también preferido que las composiciones (A) contengan por lo menos 200 mg/l, con preferencia especial por lo menos 500 mg/l de iones fosfato. Las propiedades de la capa de pasivado, que se forman durante la puesta en contacto de la superficie de cinc del componente con las composiciones (A) en el paso i) del procedimiento de la invención, no se siguen mejorando positivamente cuando la porción de iones fosfato supera los 4 g/l, de modo que por razones de tipo económico la porción de iones fosfato en la composición (A) en el paso i) del procedimiento de la invención deberá situarse con preferencia por debajo de los 10 g/l.

La proporción entre los iones de hierro (III) y los iones fosfato puede variar dentro de amplios márgenes. La proporción ponderal entre los iones de hierro (III) y los iones fosfato se situará con preferencia en una composición (A) en el paso i) del procedimiento de la invención dentro del intervalo de 1:20 a 1:2, con preferencia especial en un intervalo de 1:10 a 1:3. Las composiciones (A), que presentan semejante proporción ponderal entre el componente a) y el b), después de la puesta en contacto con una superficie de cinc proporcionan capas de pasivado homogéneas de color gris-negro, que contienen iones fosfato con grosores de capa de 20-150 mg/m² con respecto al elemento hierro.

Los fosfatos condensados son capaces de mantener los iones de hierro (III) en solución en un medio alcalino gracias a la formación de complejos. Aunque no haya limitaciones especiales para el tipo de fosfato condensado en lo que se respecta a su posible utilización en las composiciones (A) en el paso i) del procedimiento de la invención, son preferidos los fosfatos condensados elegidos entre los pirofosfatos, tripolifosfatos y/o polifosfatos, con preferencia especial entre los pirofosfatos, porque estos se disuelven bien en agua y son compuestos fácilmente accesibles.

Como compuestos orgánicos c1), que también pueden estar presentes incluso como alternativa a los fosfatos condensados como secuestrantes en la composición (A), son preferidos aquellos compuestos en el paso i) del procedimiento de la invención que, en su forma ácida (X = átomo de H), tienen un índice de acidez por lo menos de 250. Los índices de acidez más bajos confieren propiedades tensioactivas a los compuestos orgánicos, de modo que los compuestos orgánicos c1) que tienen índices de acidez inferiores a 250 pueden actuar como tensioactivos aniónicos de gran poder emulgente. En este contexto es preferido además que los compuestos orgánicos no tengan un peso molecular elevado y no superen un peso molecular numérico de 5.000 u, con preferencia especial de 1.000 u. La acción emulsionante de los compuestos orgánicos c1) puede ser tan marcada, en el supuesto de que se supere el índice de acidez preferido y eventualmente el peso molecular preferido, que no puedan eliminarse del paso de pasivado alcalino de las impurezas arrastradas del paso de lavado por el componente en forma de aceites y grasas (para hileras) a menos que se aplique un costoso procedimiento de separación, por ejemplo con la dosificación de tensioactivos catiónicos, de modo que entonces habrá que controlar además otros parámetros del proceso. Es, pues, más ventajoso ajustar el paso de pasivado alcalino y, por tanto, la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención para que sean solo ligeramente emulsionantes, con el fin de permitir la separación convencional de los aceites y grasas flotantes. Los tensioactivos aniónicos tienden además a una acusada formación de espuma, que es muy inconveniente por ejemplo para la aplicación por proyección de la composición (A). Por consiguiente, en el paso i) del procedimiento de la invención se emplearán con preferencia en la composición secuestrantes orgánicos c1) con índices de acidez por lo menos de 250. El índice de acidez indica la cantidad de hidróxido potásico en miligramos que se necesita para neutralizar 1 g del compuesto orgánico c1) en 100 g de agua según la norma DIN EN ISO 2114.

Los secuestrantes orgánicos preferidos c1) en la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención se eligen entre los ácidos α -, β - y/o γ -hidroxicarboxílicos, ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido [(2-hidroxietyl)-(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, ácido dietilenotriaminopentakis(metilenofosfónico) y/o ácido amino-tris-(metilenofosfónico) y sus sales, con preferencia especial el ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido [(2-hidroxietyl)-(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, el ácido dietilenotriaminopentakis(metilenofosfónico) y/o ácido amino-tris-(metilenofosfónico) y sus sales.

Según la invención se incluyen, pues, explícitamente aquellas composiciones (A) del paso i) del procedimiento de la

invención que contienen exclusivamente fosfatos condensados c2), exclusivamente secuestrantes orgánicos c1) o una mezcla de ambos. Sin embargo, la porción de secuestrantes orgánicos c1) de la composición (A) puede reducirse en el supuesto de que los secuestrantes c2) se elijan entre los fosfatos condensados. En una forma especial de ejecución del procedimiento de la invención la composición (A) del paso i) contiene no solo secuestrantes c2) elegidos entre los fosfatos condensados, sino también secuestrantes orgánicos c1); la proporción molar entre todos los componentes c) y los iones de hierro (III) será mayor que 1:1, pero la proporción molar entre los componentes c1) y los iones de hierro (III) será menor que 1:1, con preferencia especial menor que 3:4, pero se situará con preferencia por lo menos en 1:5. Una mezcla de los dos secuestrantes c1) y c2) es ventajosa en el supuesto de que los fosfatos condensados en medio alcalino y a temperatura elevada estén en equilibrio con los iones fosfato de la composición (A), de modo que los iones fosfato de los fosfatos condensados consumidos por la formación de capas sobre las superficies de cinc se vayan regenerando lentamente. Pero viceversa no basta de todos modos la presencia de fosfatos condensados por sí sola para producir una capa alcalina de pasivado que contenga hierro y fosfato sobre las superficies de cinc, de modo que es indispensable la fracción de iones fosfato en la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención. Sin embargo, en presencia de los fosfatos condensados se reprime en especial la precipitación de los fosfatos difícilmente solubles, por ejemplo los fosfatos de hierro, debido a la interacción con los secuestrantes orgánicos c2) incluso en valores de pH elevados, superiores a 10,5, de modo que son preferidas las composiciones (A) que contienen una mezcla de secuestrantes en el paso i) del procedimiento de la invención, pero hay que prestar atención con preferencia a que la proporción molar entre el componente c1) y los iones de hierro (III) se sitúe por lo menos en un valor de 1:5.

Para aumentar el poder limpiador de las superficies metálicas a tratar, la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención puede contener además tensioactivos no iónicos. Esta limpieza y activación adicional de las superficies metálicas con las composiciones (A) que contienen tensioactivos no iónicos proporciona la ventaja de que la formación de la capa de pasivado sobre las superficies de cinc se realiza de modo más homogéneo, si se compara con las composiciones (A), que no contienen tensioactivos no iónicos como sustancias tensioactivas. Un pasivado formado de modo homogéneo sobre las superficies de cinc del componente es un requisito previo básico para la formación también homogénea de la capa de fosfato de cinc en el paso ii) del procedimiento de la invención. Los tensioactivos no iónicos se eligen con preferencia entre los alcoholes grasos C10-C18 etoxilados y/o propoxilados que contienen por lo menos dos pero no más de 12 grupos alcoxi, con preferencia especial grupos etoxi y/o propoxi, que en algunos casos pueden estar presentes como grupos terminales de un resto alquilo, con preferencia especial de un resto metilo, etilo, propilo o butilo. La porción de tensioactivos no iónicos en una composición (A) para lograr una limpieza y activación suficientes de las superficies metálicas en el paso i) del procedimiento de la invención se situará con preferencia por lo menos en 10 mg/l, con preferencia especial por lo menos en 100 mg/l, pero por motivos económicos estarán presentes con preferencia como máximo 10 g/l de tensioactivos no iónicos. La utilización de tensioactivos aniónicos de gran poder emulsionante debería evitarse en la composición (A) por lo motivos recién mencionados, de modo que su fracción dentro de la composición (A) no debería superar con preferencia los 500 mg/l, con preferencia especial no debería superar los 100 mg/l.

Otra ventaja del pasivado alcalino con las composiciones (A) en el paso i) del procedimiento de la invención consiste en que se puede prescindir por completo de la adición de iones de metales pesados, que se utilizan en las composiciones alcalinas convencionales de pasivado de las superficies de cinc, de modo que la composición (A) es ventajoso que no contenga metales pesados pertenecientes al grupo del níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio. De todos modos no se puede evitar por completo la presencia de pequeñas cantidades de estos metales pesados en la composición (A), que se emplea en un paso de pasivado durante el funcionamiento de una línea de tratamiento previo. Por ejemplo, el níquel y el manganeso con componentes habituales de aleaciones de acero, que durante el tratamiento con la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención y debido a la disolución parcial de las capas de óxido nativo pueden integrarse en la capa de pasivado. La composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención contendrá, pues, en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en especial en cada caso menos de 1 mg/l de los compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, cantidades referidas en cada caso al elemento metálico.

El decapado de las superficies de cinc del componente metálico durante el pasivado alcalino del paso i) del procedimiento de la invención conduce a que los iones de cinc se incorporen a la composición acuosa (A). Esto vale también para el caso de los iones de aluminio, en el supuesto de que se traten componentes metálicos que, además de las superficies de cinc, tengan también superficies de aluminio. Sin embargo, los cationes metálicos de los elementos cinc y aluminio no tienen una influencia negativa en la eficacia de las composiciones (A) y por lo tanto son tolerables.

En una forma especial de ejecución del procedimiento de la invención, la composición (A) del paso i) contiene:

- a) de 0,05 a 2 g/l de iones hierro (III),
- b) de 0,1 a 4 g/l de iones fosfato,
- c) por lo menos 0,1 g/l de secuestrantes elegidos entre los compuestos orgánicos c1, que tienen por lo menos un grupo funcional elegido entre -COOX, -OPO₃X y/o -PO₃X, en ellos X significa un átomo de H o un átomo de metal alcalino o alcalinotérreo, y/o de fosfatos condensados c2) calculados como PO₄,

d) en total de 0,01 a 10 g/l de tensioactivos no iónicos, que se eligen con preferencia entre los alcoholes grasos C10-C18 etoxilados y/o propoxilados que contienen por lo menos dos pero no más de 12 grupos alcoxi, con preferencia especial grupos etoxi y/o propoxi, que en algunos casos pueden estar presentes como grupos terminales de un resto alquilo, con preferencia especial de un resto metilo, etilo, propilo o butilo,

- 5 e) en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en especial en cada caso menos de 1 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, cantidades referidas en cada caso al elemento metálico,
 pero no estarán presentes más de 10 g/l de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 y la proporción molar entre la suma de los componentes c1) y c2) y los iones de hierro (III) será mayor que 1:1 y la alcalinidad libre será
 10 por lo menos de 1 punto, pero menor que 6 puntos y el pH será por lo menos de 10,5.

Se incluyen en especial en el paso i) del procedimiento de la invención aquellas composiciones (A) que contienen los elementos siguientes:

- 15 a) de 0,05 a 2 g/l de iones hierro (III),
 b) de 0,1 a 4 g/l de iones fosfato,
 c) por lo menos 0,1 g/l de secuestrantes elegidos entre los compuestos orgánicos c1, que tienen por lo menos un grupo funcional elegido entre -COOX, - OPO_3X y/o - PO_3X , en ellos X significa un átomo de H o un átomo de metal alcalino o alcalinotérreo, y/o de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 ,
 20 d) en total de 0,01 a 10 g/l de tensioactivos no iónicos, que se eligen con preferencia entre los alcoholes grasos C10-C18 etoxilados y/o propoxilados que contienen por lo menos dos pero no más de 12 grupos alcoxi, con preferencia especial grupos etoxi y/o propoxi, que en algunos casos pueden estar presentes como grupos terminales de un resto alquilo, con preferencia especial de un resto metilo, etilo, propilo o butilo,
 25 e) en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en especial en cada caso menos de 1 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, cantidades referidas en cada caso al elemento metálico,
 f) en total menos de 0,1 g/l, con preferencia menos de 0,01 g/l de componentes poliméricos orgánicos, que no son compuestos orgánicos c1) y tienen con preferencia un peso molecular numérico superior a 1.000 u, con preferencia especial superior a 5.000 u,
 30 g) cantidades equivalentes de los iones opuestos a los componentes a), b) y e),
 h) amoníaco o un hidróxido alcalino o alcalinotérreo soluble en agua para ajustar la alcalinidad,
 i) el resto es agua que tiene una dureza no superior a 30°dH (grados de dureza alemana),
 pero no estarán presentes más de 10 g/l de fosfatos condensados c2) calculados como PO_4 y la proporción molar entre la suma de los componentes c1) y c2) y los iones de hierro (III) será mayor que 1:1 y la alcalinidad libre será
 35 por lo menos de 1 punto, pero menor que 6 puntos y el pH será por lo menos de 10,5.

En una forma preferida de ejecución del procedimiento de la invención, el componente del paso i) se pone en contacto con la composición acuosa alcalina (A) a una temperatura por lo menos de 30°C, con preferencia especial por lo menos de 40°C, pero no superior a 70°C, con preferencia especial no superior a 60°C por lo menos durante 30
 40 segundos, pero no más de 4 minutos. Tal como se ha descrito antes, las composiciones (A) producen el pasivado de las superficies de cinc del componente, que permite el crecimiento de capas de fosfato de cinc cristalinas, homogéneas y bien ancladas. La formación de la capa de pasivado se realiza de modo autolimitante, es decir, que según la formulación específica de la composición (A) pueden realizarse determinados grosores máximos de capa. Los tiempos preferidos de tratamiento o contacto en el paso i) del procedimiento de la invención deberían elegirse de tal
 45 manera que la cantidad de capa de hierro depositada sea por lo menos de 20 mg/m². Los tiempos de tratamiento y de contacto para la realizar semejante deposición de capa mínima varían en función del tipo de aplicación y dependen en especial de la corriente de líquido acuoso que riega la superficie metálica a tratar. Por consiguiente, la formación del pasivado en los procedimientos, en los que la composición se aplica por proyección, tiene lugar con mayor rapidez que en el caso de la aplicación por inmersión. Con independencia del tipo de aplicación, con las composiciones (A) no se consiguen grosores de capa de hierro claramente superiores a 250 mg/m² debido a la estructura autolimitante de la capa de pasivado.

Para la formación de una capa de pasivado suficiente y un preacondicionado óptimo de las superficies de cinc para el posterior fosfatado de cinc en el paso ii) deberían realizarse por puesta en contacto de las composiciones (A) en el
 55 paso i) con el componente, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc, inmediatamente después del pasivado alcalino con o sin paso de enjuague posterior, grosores de capa de hierro por lo menos de 20 mg/m², pero con preferencia no superiores a 150 mg/m². Cuando el grosor de capa es superior a 150 mg/m² referidos al elemento hierro sobre las superficies de cinc del componente, que se deposita en el paso i) del procedimiento de la invención, puede producirse ya un empeoramiento de las propiedades adherentes de las capas de fosfato depositadas en el paso ii) sobre las superficies de cinc.
 60

El procedimiento de la invención tiene importancia técnica en especial para el tratamiento previo de carrocerías de automóvil, ya que el pasivado alcalino del paso i) del procedimiento de la invención puede realizarse inmediatamente después de la limpieza alcalina de la carrocería, es decir, sin intercalar un paso de enjuague. Si en una forma preferida de ejecución, la composición (A) del paso i) del procedimiento de la invención contiene además tensioactivos no
 65

iónicos, entonces pueden realizarse en un solo paso la limpieza alcalina del componente o de la carrocería y el pasivado alcalino de las superficies de cinc del componente. Por consiguiente ya no es necesaria la separación del paso de limpieza alcalina y de pasivado alcalino mediante un paso de enjuague, al igual que tampoco es necesaria la realización de una limpieza y de un pasivado alcalino en dos pasos de procedimiento y con baños distintos.

5 Por consiguiente, el procedimiento de la invención se caracteriza en especial por lo menos porque el componente, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc, se pone en contacto en primer lugar en un baño de limpieza y desengrase con un producto de limpieza alcalina, dicho producto de limpieza alcalino tiene un pH comprendido entre 9 y 14, sin realizar ningún paso de enjuague antes de la posterior puesta en contacto con la composición acuosa alcalina (A) del paso i).

15 En el procedimiento de la invención, tal como se ha descrito previamente, se genera en el paso i) una capa inorgánica de pasivado que contiene hierro sobre las superficies de cinc, mientras que en las demás superficies metálicas del componente, por ejemplo las superficies de hierro, acero y/o aluminio, no se detecta la deposición de semejante capa inorgánica. La deposición específica de la capa de pasivado sobre las superficies de cinc conduce de modo sorprendente a una notable mejora de la deposición de una capa de fosfato de cinc cristalino, que tiene lugar en el paso ii) del procedimiento de la invención; a la composición (B) del fosfatado de cinc no tiene que añadirse ninguna sal de níquel y/o cobalto soluble en agua. El procedimiento de la invención sustituye, pues, al habitual fosfatado tricatónico de cinc habitual de la industria del automóvil, que contiene cantidades significativas de los metales pesados níquel y/o cobalto.

25 A la composición (B) del fosfatado de cinc del paso ii) del procedimiento de la invención no tienen que añadirse en absoluto compuestos iónicos de níquel ni de cobalto. Sin embargo, en la práctica no se puede descartar que tales ingredientes puedan aparecer en trazas en los baños de fosfatado a través del material de tratar, del agua empleada o del aire ambiental. No se puede descartar en especial que durante el fosfatado de los componentes, que tienen superficies de acero recubierto con aleaciones de cinc-níquel, puedan ceder iones de níquel a la solución de fosfatado. Sin embargo cabe esperar del procedimiento de la invención que en las condiciones técnicas la cantidad de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto en las composiciones (B) de fosfatado de cinc se sitúe en cada caso con preferencia por debajo de 10 mg/l, con preferencia especial en cada caso por debajo de 1 mg/l, cantidad referida en cada caso al elemento metálico.

35 Para el fosfatado de las superficies de cinc del componente en el paso ii) no es absolutamente necesario que la composición (B) contenga los llamados acelerantes. Sin embargo, si se tratan componentes que tengan además superficies de acero o de hierro, entonces será necesario, para que su fosfatado de cinc del paso ii) sea suficiente, que la composición (B) contenga uno o varios acelerantes. Tales acelerantes son habituales en el estado de la técnica como componentes de los baños de fosfatado de cinc. Se entiende por tales acelerantes las sustancias que fijan químicamente el hidrógeno liberado durante el ataque de decapado que realiza el ácido sobre la superficie del metal, la fijación química consiste en que el acelerante propiamente dicho se reduce con dicho hidrógeno.

40 Como acelerante, la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención puede contener por ejemplo por lo menos una de las cantidades siguientes de los acelerantes que se mencionan a continuación:

45 de 0,1 a 15 g/l de iones nitrato,
de 0,3 a 4 g/l de iones clorato,
de 0,01 a 0,2 g/l de iones nitrito,
de 0,05 a 4 g/l de nitroguanidina,
de 0,05 a 4 g/l de N-metilmorfolina-N-óxido,
de 0,2 a 2 g/l de iones m-nitrobenzenosulfonato,
50 de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato,
de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol,
de 1 a 150 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o fijada,
de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o fijada,
de 0,1 a 10 g/l de un azúcar reductor.

55 La composición (B) contiene como acelerante por lo menos iones nitrato en una cantidad no superior a 2 g/l.

60 La composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención contiene con preferencia uno o más iones metálicos adicionales, cuyo efecto positivo en la protección anticorrosiva de las capas de fosfato de cinc ya es conocido en el estado de la técnica. La composición (B) puede contener uno o varios de los cationes siguientes en las cantidades indicadas a continuación:

65 de 0,001 a 4 g/l de manganeso (II),
de 0,2 a 2,5 g/l de magnesio (II),
de 0,2 a 2,5 g/l de calcio (II),
de 0,01 a 0,5 g/l de hierro (II),

de 0,2 a 1,5 g/l de litio (I),
de 0,02 a 0,8 g/l de wolframio (VI).

5 Es especialmente preferida la presencia de manganeso. La posibilidad de la presencia del hierro bivalente dependerá del sistema de acelerante recién descrito. La presencia de hierro (II) en el intervalo de concentraciones mencionado requiere un acelerante, que no sea oxidante para estos iones. Aquí cabe mencionar en especial como ejemplo en especial a la hidroxilamina.

10 Se obtienen capas de fosfato de cinc especialmente buenas con composiciones (B) que además contienen manganeso (II). La cantidad de manganeso de la composición (B) se sitúa con ventaja entre 0,2 y 4 g/l, porque cuando los contenidos de manganeso son más bajos ya no se produce el efecto positivo en el comportamiento anticorrosivo de las capas de fosfato y cuando los contenidos de manganeso son mayores no se produce ningún efecto positivo adicional. Son especialmente preferidos los contenidos comprendidos entre 0,3 y 2 g/l y en especial entre 0,5 y 1,5 g/l en la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención. Se ajusta con preferencia el contenido de cinc de la composición (B) en el paso ii) del procedimiento de la invención a valores comprendidos entre 0,45 y 2 g/l. Sin embargo, es posible que, a raíz del arranque de material por decapado durante la puesta en contacto del componente con la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención, el contenido actual de cinc de la composición (B) aumente hasta 3 g/l. En principio carece de importancia en qué forma se incorporan los iones de cinc y de manganeso a la composición (B). Parece indicado en especial utilizar como fuente de cinc y/o manganeso los óxidos y/o los carbonatos de dichos metales.

25 En una forma preferida de ejecución, las composiciones (B) del paso ii) del procedimiento de la invención contienen además iones cobre (II) en concentraciones de 1 a 30 mg/l, cuando el componente a tratar según la invención tiene superficies de cinc y además superficies de hierro o de acero, para facilitar en el paso ii) la formación de capas de fosfato de cinc especialmente ventajosas sobre las superficies de hierro o de acero. Pero si el componente a tratar según la invención no está formado por superficies de hierro o de acero, entonces en el paso ii) puede prescindirse de la adición de iones de cobre (II), porque tal adición no influye positivamente en las propiedades de la capa de fosfato de cinc sobre las demás superficies metálicas. En este caso es preferido lo contrario: que la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención contenga menos de 0,01 g/l, con preferencia especial menos de 0,001 g/l de iones de cobre (II). Es especialmente preferido no añadir deliberadamente a la composición (B) ninguna cantidad de iones de cobre (II), sin embargo es posible que aparezcan en la composición (B) pequeñas cantidades de iones de cobre (II) debidas a la acción de decapado de la composición (B) durante el tratamiento de componentes, que, además de superficies de cinc, tienen también superficies de aleaciones de aluminio y cobre.

35 La proporción ponderal entre los iones fosfato y los iones de cinc en la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención puede variar dentro de amplios márgenes y se situará con preferencia entre 3,7 y 30, con preferencia especial entre 8 y 20. Para este cálculo se considera el contenido total de fósforo de la composición (B) existe en forma de iones fosfato PO_4^{3-} . Por consiguiente para el cálculo de la proporción ponderal se prescinde del hecho ya conocido de que en el pH de la composición (B) para el fosfatado de cinc solamente una parte muy pequeña del fosfato está presente realmente en forma de aniones de triple carga negativa. En estos valores de pH cabe esperar al contrario que el fosfato esté presente sobre todo en forma de anión dihidrogenofosfato con una sola carga negativa, junto con cantidades menores de ácido fosfórico no disociado y de aniones hidrogenofosfato con dos cargas negativas.

45 Otro parámetro importante para la composición (B) es su contenido en ácido libre y en ácido total. El ácido libre y el ácido total constituyen un parámetro importante de regulación para los baños de fosfatado, porque son un indicativo del ataque decapante del ácido y de la capacidad de tamponamiento de la solución de tratamiento y por consiguiente tienen una gran influencia en el peso de capa que puede conseguirse. El término "ácido libre" es familiar para los técnicos del sector del fosfatado. El método específico de esta invención para determinar el contenido de ácido libre o de ácido total de una composición (B) se describe en la sección de los ejemplos.

55 Para la invención en cuestión, la composición (B) del paso ii) tiene un contenido de ácido libre escalonado e indicado en cada caso en orden de preferencia creciente por lo menos de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 punto, pero no superior a 3; 2,5; 2; 1,5 puntos.

El contenido de ácido total de la composición (B) en el paso ii) del procedimiento de la invención se sitúa escalonado e indicado en cada caso en orden de preferencia creciente por lo menos de 20; 21; 22 puntos, pero no superior a 30; 28; 26; 25; 24 puntos.

60 El pH de la solución acuosa de tratamiento se sitúa con preferencia indicándolo en cada caso con preferencia creciente en valores no inferiores a 2,2; 2,4; 2,6; 2,8, pero tampoco superiores a 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.

65 Si el componente a tratar es una construcción de metales mixtos, que presenta superficies de cinc y además superficies de hierro, acero y/o aluminio, y en el paso ii) se pretende dar a todas las superficies metálicas una capa de fosfato de cinc, entonces es ventajoso añadir a la composición (B) compuestos inorgánicos solubles en agua, que

constituyan una fuente de iones fluoruro. La adición de fluoruro libre y/o fijado a un complejo a una composición (B) se realiza con preferencia en cantidades de hasta 2,5 g/l de fluoruro total, de las cuales hasta 300 mg/l serán de fluoruro libre. Debido a la presencia de iones fluoruro se incrementa la velocidad de decapado de las superficies metálicas, pero los iones de aluminio, que se forman durante el tratamiento de las superficies de aluminio del componente, no se secuestran inmediatamente, de modo que puede evitarse la inhibición del fosfatado de cinc sobre las superficies metálicas del componente.

En caso de ausencia del fluoruro, el contenido de aluminio de la composición (B) no deberá superar los 3 mg/l. En presencia de fluoruro, debido a la formación de complejos se toleran contenidos más elevados de Al, en el supuesto de que la concentración de iones de aluminio secuestrado no supere los 3 mg/l. La utilización de composiciones (B) que contienen fluoruro para el paso ii) del procedimiento de la invención es, pues, ventajosa cuando las superficies metálicas a fosfatar del componente están formadas por lo menos en parte por aluminio o contienen aluminio. En estos casos es favorable utilizar fluoruro no fijado a un complejo, sino fluoruro libre, con preferencia en concentraciones comprendidas entre 0,1 y 0,3 g/l. Los expertos del sector fosfatado ya están familiarizados con el término "fluoruro libre". El método específico de esta invención para determinar el contenido de fluoruro libre de una composición (B) se describe en la sección de los ejemplos.

Para reprimir la llamada formación de puntos (motas, picaduras) en las superficies de cinc del componente a fosfatar en el paso ii) del procedimiento de la invención, la composición (B) de fosfatado de cinc podrá contener además silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua, con preferencia en forma de complejos fluorados de silicio, con preferencia especial en forma de ácido hexafluorsilícico y/o sus sales. Los expertos del fosfatado entienden por formación de puntos (picaduras) el fenómeno de la deposición local de fosfato de cinc amorfo blanco dentro de una capa de fosfato que por lo demás es cristalino sobre las superficies de cinc a tratar o sobre las superficies de acero cincado tratadas o de aleaciones de acero y cinc. La formación de puntos (picaduras) se debe a una velocidad localmente alta de decapado del sustrato. Semejantes defectos puntuales del fosfatado pueden ser el punto de partida del desconchado corrosivo de los sistemas de pinturas orgánicas aplicados posteriormente, de modo en la práctica se deberá evitar tanto como sea posible la aparición de puntos (picaduras). La adición opcional de compuestos inorgánicos de silicio solubles en agua a la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención produce la represión de la formación de los puntos (picaduras) durante el pintado posterior de las superficies metálicas, para ello la composición (B) deberá contener con preferencia por lo menos 0,025 g/l de estos compuestos, calculados como SiF_6 y por motivos de viabilidad económica del procedimiento con preferencia en una cantidad no superior a 1,5 g/l, con preferencia especial no superior a 1,0 g/l.

En la práctica del tratamiento anticorrosivo se ha convertido en habitual para reducir la cantidad de lodos de fosfato fosfatar selectivamente los componentes, que son construcciones de metales mixtos y como tales aparte de las superficies de cinc contienen eventualmente superficies de hierro o de acero y por lo menos parcialmente incluso superficies de aluminio. Según la invención se entiende por fosfatado selectivo que sobre las superficies de cinc y eventualmente de hierro o de acero se depositan capas de fosfato de cinc cristalino, que tienen un peso de capa por lo menos de $0,5 \text{ g/m}^2$, con preferencia por lo menos de 1 g/m^2 , pero en especial no superior a $3,5 \text{ g/m}^2$, mientras que sobre las superficies de aluminio no se forma capa alguna de fosfato de cinc. La exigencia de que en esta forma preferida de ejecución del procedimiento de la invención no se pueda formar ninguna capa de fosfato de cinc sobre las superficies de aluminio del componente en el paso ii) deberá entenderse como que en ellas no se forme ninguna capa cristalina cerrada y sellada, caracterizada porque el peso por unidad de superficie de la capa de fosfato de cinc depositada sobre las partes de aluminio no deberá superar los $0,5 \text{ g/m}^2$.

La deposición de capa de fosfato de cinc se determina según la presente invención para todas las superficies metálicas del componente en chapa de ensayo (probetas) o recortes de los materiales metálicos individuales del componente en la construcción mixta. Para ello las piezas de acero, las piezas de acero cincado o de aleaciones de acero y cinc del componente inmediatamente después del paso ii) del procedimiento de la invención se ponen en contacto a una temperatura de 70°C durante 15 minutos con una solución acuosa de CrO_3 al 5 % en peso y de este modo se elimina la capa de fosfato de cinc. En cambio, las chapas de aluminio inmediatamente después del paso ii) se ponen en contacto a una temperatura de 25°C durante 15 minutos con una solución acuosa de HNO_3 al 65 % en peso y de este modo se eliminan las partes de fosfato de cinc.

Las cantidades de fósforo determinadas en las soluciones de decapado en cuestión mediante mediciones por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES) por unidad de superficie decapada multiplicadas por el factor 6,23 arrojan el correspondiente peso de capa de fosfato de cinc según la presente invención.

Según la forma preferida de ejecución recién mencionada del procedimiento de la invención, para el fosfatado selectivo de un componente, que contiene no solo superficies de cinc sino también de aluminio, el componente deberá ponerse en contacto en el paso ii) con una composición (B) de fosfatado de cinc, que tenga una temperatura comprendida entre 20 y 65°C y contenga una cantidad de fluoruro libre (medida en g/l) no superior al cociente del número 8 y la temperatura de la solución en $^\circ\text{C}$ ($8/T$). Por encima de la concentración de fluoruro libre indicada en el paso ii) se generan también capas de fosfato de cinc cristalino sobre las superficies de aluminio del componente.

Si la composición (B) para evitar la formación de puntos (picaduras) sobre las superficies de cinc del componente contiene además en el paso ii) silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua, entonces para el fosfatado de cinc selectivo del componente formado por cinc y aluminio es preferido que la composición (B) contenga por lo menos 0,025 g/l, pero menos de 1 g/l de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua, calculado como SiF_6 y que el producto $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$ de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua por la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por el número de puntos del ácido libre no sea mayor que 5, con lo cual el número de puntos del ácido libre de la composición (B) del paso ii) del procedimiento de la invención será por lo menos de 0,4 puntos, con preferencia por lo menos de 0,6 puntos, con preferencia especial por lo menos de 1,0 puntos, pero no deberá superar el valor de 3,0 puntos, con preferencia de 2,0 puntos. En este caso se reprime casi por completo la formación de racimos cristalinos de fosfato de cinc sobre las superficies de aluminio del componente en el paso ii), de modo que después del paso ii) se obtienen superficies de aluminio de brillo metálico, que pueden pasivarse perfectamente en el siguiente procedimiento de la invención de tratamiento de conversión del componente, por ejemplo con composiciones acuosas ácidas que contengan compuestos de circonio y/o de titanio solubles en agua, con lo cual se genera una buena base para el anclaje de la pintura.

El límite superior existente según esta forma preferida de ejecución para el contenido de los compuestos de silicio inorgánicos solubles en agua de la composición (B) del paso ii) está condicionado por un lado por la viabilidad económica del procedimiento y por otro lado por el hecho de que el control del proceso de complica en gran manera debido a las concentraciones tan elevadas de los compuestos de silicio inorgánicos solubles en agua, porque la formación de los racimos de cristales de fosfato de cinc sobre la superficie de aluminio solamente puede reprimirse de modo insuficiente mediante la elevación del contenido de ácido libre. Los racimos cristalinos constituyen a su vez normalmente defectos superficiales locales, que pueden ser los puntos de arranque del desconchado corrosivo de la pintura aplicada posteriormente por inmersión.

El fosfatado del paso ii) del procedimiento de la invención puede realizarse por proyección, por inmersión o por proyección-inmersión. El tiempo de actuación o la duración del contacto con la composición (B) se sitúa normalmente entre 30 segundos y 4 minutos.

El procedimiento de la invención puede ejecutarse también en forma de procedimiento sobre una cinta circulante de acero cincado. En tal caso, los tiempos de contacto con las composiciones correspondientes de los pasos i) e ii) se sitúan normalmente entre 2 y 20 segundos, dicho paso ii) puede ejecutarse también en una aplicación del tipo llamado "sin enjuague" (no-rinse).

En el procedimiento de la invención, después del paso ii), en cada caso inmediatamente después del paso intercalado de enjuague pueden realizarse otros pasos de tratamiento, elegidos en especial entre un pasivado posterior y/o un pintado por inmersión catódica.

De modo sorprendente se ha puesto de manifiesto que la capa alcalina de pasivado, que se deposita sobre las superficies de cinc del componente en el paso i) del procedimiento de la invención, se conserva como tal a pesar del fosfatado de cinc realizado posteriormente en el paso ii) por puesta en contacto con la composición (B).

La presente invención se refiere, pues, además a un componente, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc, dichas superficies de cinc constituyen un sistema de capas formado por una primera capa interior de pasivado, depositada sobre la superficie de cinc, y una segunda capa exterior de fosfato de cinc cristalino, depositada sobre la capa interior; la cantidad depositada de la capa interior se sitúa entre 20 y 150 mg/m^2 referidos al elemento hierro y la cantidad depositada de capa exterior de fosfato de cinc se sitúa entre 0,5 y 3,5 g/m^2 , dicho sistema de capas puede obtenerse con el procedimiento de la invención descrito previamente.

La primera capa interior del componente de la invención, que se genera en el paso i) del procedimiento de la invención, contiene el elemento hierro en forma oxidada. Es preferido además un componente, que sobre su superficie de cinc presenta una primera capa interior que, además de hierro en forma oxidada, contiene también iones fosfato. La primera capa interior sobre las superficies de cinc del componente contiene iones fosfato, si en un procedimiento preferido de la invención el componente se ha puesto en contacto previamente con una composición (A) en el paso i), que contiene además por lo menos 100 mg/l de iones fosfato.

Es también preferido un componente de la invención, en el que la segunda capa externa depositada sobre las superficies de cinc del componente, que es una capa de fosfato de cinc, contiene en cada caso menos de 10 mg/m^2 de níquel y cobalto.

La detección de la primera capa interior sobre las superficies de cinc del componente de la invención se consigue después de disolver la segunda capa exterior, que es una capa de fosfato de cinc, con ácido crómico y la determinación de la cantidad de hierro depositada en la primera capa interior sobre las superficies de cinc del componente de la invención se realiza mediante un procedimiento analítico espectroscópico UV descrito en la sección de los ejemplos (véase la tabla 1), mientras que el estado químico del elemento hierro dentro de la capa deberá determinarse

con un procedimiento de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La detección de los iones fosfato en la primera capa interior depositada sobre las de cinc del componente preferido según la invención puede realizarse también por la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

- 5 La fracción de níquel o cobalto en la segunda capa exterior del componente preferido según la invención se determina cuantitativamente por análisis ICP-OES de la solución de decapado después de disolver la capa de fosfato de cinc de las superficies de cinc del componente y dicha fracción se refiere a la superficie decapada, de modo que puede indicarse la cantidad formal de capa referida a estos elementos.
- 10 El componente de la invención puede tener sobre sus superficies de cinc otras capas exteriores, que se eligen con preferencia entre las pinturas orgánicas.

El componente de la invención es con preferencia una carrocería de automóvil.

15 Ejemplos de ejecución

Los diferentes pasos del procedimiento en una instalación de inmersión para dar un tratamiento anticorrosiva a las chapas de acero cinco (HDG: Gardobond[®] EA; empresa Chemetall) son los siguientes:

- 20 A. limpieza alcalina (pH 11):
 3 % en peso de Ridoline[®] 1574A (empresa Henkel);
 0,4 % en peso de Ridosol[®] 1270 (empresa Henkel) que contiene H₃PO₄, K₄P₂O₇, gluconato sódico, sal sódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, KOH
 duración del tratamiento a 60°C: 180 segundos
- 25 B. enjuague con agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- C1. pasivado alcalino según composición (A):
 2,80 % en peso de KOH
 30 0,19 % en peso de H₃PO₄
 0,22 % en peso de K₄P₂O₇
 0,06 % en peso de gluconato sódico
 0,10 % en peso de la sal sódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico
 0,23 % en peso de Fe(NO₃)₃·9H₂O
 35 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 alcalinidad libre: 3
 pH: 11
 duración del tratamiento a 60°C: 120 segundos
- 40 C2. pasivado alcalino según composición (A):
 1,09 % en peso de KOH
 0,19 % en peso de H₃PO₄
 0,22 % en peso de K₄P₂O₇
 0,06 % en peso de gluconato sódico
 45 0,10 % en peso de la sal sódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico
 0,23 % en peso de Fe(NO₃)₃·9H₂O
 1,30 % en peso de NaHCO₃
 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 alcalinidad libre: 10
 50 pH: 13
 duración del tratamiento a 60°C: 120 segundos
- D. activación:
 0,1 % en peso de Fixodine[®] 50CF (empresa Henkel)
 55 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 duración del tratamiento a 20°C: 60 segundos
- E1. fosfatado sin níquel según composición (B):
 60 0,13 % en peso de cinc
 0,09 % en peso de manganeso
 0,12 % en peso de nitrato
 1,63 % en peso de fosfato
 0,05 % en peso de N-óxido de N-metilmorfolina
 0,02 % en peso de bifluoruro amónico

- 0,03 % en peso de H_2SiF_6
 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 fluoruro libre: 40 mg/l
 acidez libre: 1,3 puntos (pH 3,6)
- 5 acidez total : 24 puntos (pH 8,5)
 peróxido de hidrógeno: 30 mg/l
 duración del tratamiento a 51°C: 180 segundos
- E2. fosfatado con cobre, sin níquel, según composición (B):
- 10 0,13 % en peso de cinc
 0,09 % en peso de manganeso
 0,001 % en peso de cobre
 0,12 % en peso de nitrato
 1,63 % en peso de fosfato
- 15 0,05 % en peso de N-óxido de N-metilmorfolina
 0,02 % en peso de bifluoruro amónico
 0,03 % en peso de H_2SiF_6
 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 fluoruro libre: 40 mg/l
- 20 acidez libre: 1,3 puntos (pH 3,6)
 acidez total : 24 puntos (pH 8,5)
 peróxido de hidrógeno: 30 mg/l
 duración del tratamiento a 51°C: 180 segundos
- E3. fosfatado con níquel (fosfatado tricatiónico)
- 25 0,13 % en peso de cinc
 0,09 % en peso de manganeso
 0,09 % en peso de níquel
 0,12 % en peso de nitrato
- 30 1,63 % en peso de fosfato
 0,05 % en peso de N-óxido de N-metilmorfolina
 0,02 % en peso de bifluoruro amónico
 0,03 % en peso de H_2SiF_6
 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- 35 fluoruro libre: 40 mg/l
 acidez libre: 1,3 puntos (pH 3,6)
 acidez total : 24 puntos (pH 8,5)
 peróxido de hidrógeno: 30 mg/l
 duración del tratamiento a 51°C: 180 segundos
- 40 E4. fosfatado con níquel (fosfatado tricatiónico)
 igual que el E.3, pero con un 0,01 % en peso de níquel
- E5. fosfatado con níquel (fosfatado tricatiónico)
- 45 igual que el E.3, pero con un 0,005 % en peso de níquel
- E6. pasivado ácido:
- 50 0,34 g/l de H_2ZrF_6
 0,12 g/l de bifluoruro amónico
 39 mg/l de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 resto: agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)
 pH: 4
 duración del tratamiento a 30°C: 120 segundos
- 55 F. capa de pintura: Cathoguard[®] 500 (empresa BASF): grosor de capa 20 - 22 μm

El número de puntos de la acidez libre de los baños ilustrativos E1-E5 de una composición (B) se determina diluyendo 10 ml de una muestra del baño hasta 50 ml y valorándola con hidróxido sódico 0,1 M hasta que el pH alcance el valor de 3,6. El consumo de hidróxido sódico en ml indica el número de puntos. De igual manera se determina la acidez total, para ello se valora hasta alcanzar un pH de 8,5.

El contenido de fluoruro libre de los baños ilustrativos E1-E3 de una composición (B) se determina con un sistema de medición potenciométrica (empresa WTW, inoLab[®], pH/IonLevel 3). El sistema de medición potenciométrica está formado por un electrodo de vidrio sensible al fluoruro (empresa WTW, F501) y un electrodo de referencia (empresa

WTW, R503). Para el calibrado de dos puntos se sumergen juntos sucesivamente los dos electrodos en las soluciones de calibrado que contienen 100 mg/l y 1000 mg/l de fluoruro libre, preparadas con el patrón fluoruro Titrisol® de la empresa Merck sin tampón. A los valores medidos resultantes de estos contenidos de flúor se les asignan los contenidos "100" y "1000", respectivamente y se almacenan en el aparato de medición. El aparato de medición indicará después la pendiente del electrodo de vidrio en mV por decena del contenido de iones fluoruro en mg/l y se situará normalmente entre -55 y -60 mV. El contenido de fluoruro en mg/l se determina directamente por inmersión de los dos electrodos en los baños ilustrativos E1-E5 a una temperatura de 25°C.

En la tabla 1 se indica la influencia del pasivado alcalino y del posterior fosfatado de cinc sin níquel o con bajo contenido de níquel (ejemplos 1-4 y 5) en el anclaje de la pintura aplicada por inmersión catódica sobre el sustrato de cinc después de la inmersión en agua y del posterior ensayo del corte en rejilla. Cuando se compara con el anterior, el fosfatado de cinc sin níquel realizado con la composición (B) con o sin adición de iones cobre, pero sin pasivado alcalino con una composición (A), sobre el sustrato cincado se obtiene un anclaje insuficiente de la pintura (ejemplos 6,7). El fosfatado con bajo contenido de níquel (ejemplos 9,10), que se realiza sin pasivado alcalino, proporciona peores resultados ya en el ensayo del corte en rejilla con respecto al fosfatado tricatiónico con níquel (ejemplo 8), mientras que junto con el pasivado alcalino (ejemplo 5) se puede conseguir de nuevo un excelente anclaje de la pintura.

De la tabla se desprende además que el fosfatado tricatiónico con níquel (ejemplo 8), ya conocido por el estado de la técnica, proporciona un excelente anclaje de la capa de pintura sobre el sustrato. En el procedimiento de la invención se consigue un anclaje totalmente equivalente al del fosfatado tricatiónico con níquel, cuando la concentración de hierro en la capa después del pasivado alcalino es de tipo moderado, es decir, se sitúa por ejemplo aprox. en 100 mg/m² referidos al elemento hierro (ejemplos 1, 3). Las concentraciones más elevadas de hierro en la capa, situadas aprox. en 260 mg/m², que se depositan por el procedimiento de los ejemplos 2 y 4 que no pertenecen a la invención, combinadas con el fosfatado de cinc sin níquel proporcionan un peor anclaje de pintura, si se comparan con el fosfatado tricatiónico (ejemplo 8). El procedimiento de la invención (ver ejemplos 1, 3 y 5) produce también en las superficies de cinc una mejora considerable del anclaje de la pintura con respecto a los procedimientos alternativos de tratamiento, que en lugar del fosfatado prevén un tratamiento de conversión, basado en complejos de flúor y circonio (ejemplos 11, 12).

Tabla 1

Diversos órdenes de pasos de proceso para el tratamiento anticorrosivo de flejes de acero cincado y resultados después del ensayo del corte en rejilla

ejemplo	orden del procedimiento	corte en rejilla* (0-5)	capa depositada** de ZnPO ₄ en g/m ²	capa depositada*** de hierro en mg/m ²
1	A-C1-B-D-E1-B-E-F	0	2,5	102
2	A-C2-B-D-E1-B-E-F	1-2	2,6	252
3	A-C1-B-D-E2-B-E-F	0	2,5	113
4	A-C2-B-D-E2-B-E-F	1-2	2,4	245
5	A-C1-B-D-E5-B-E-F	0	2,5	110
6	A-B-D-E1-B-E-F	5	1,7	-
7	A-B-D-E2-B-E-F	5	1,7	-
8	A-B-D-E3-B-E-F	0	3,5	-
9	A-B-D-E4-B-E-F	1	2,2	-
10	A-B-D-E5-B-E-F	2	2,1	-
11	A-C1-B-E6-B-E-F	3	-	114
12	A-C2-B-E6-B-E-F	4	-	260

* inmersión de las chapas en agua desalinizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 80°C durante 30 minutos; enfriamiento de las chapas a 20°C durante 30 min: corte en rejilla según norma DIN EN ISO 2009 y posterior doblado (flexión) de las chapas 180° en el corte en rejilla; evaluación del anclaje de la pintura según norma DIN EN ISO 2009 (0: sin anclaje, 6: anclaje total de la pintura)

** se determina después de disolver la capa de fosfato de cinc con una solución acuosa de CrO₃ al 5 % en peso, que inmediatamente después del paso "E" del procedimiento se pone en contacto a 25°C durante 5 min con una superficie definida de la chapa cincada y se determina el contenido de fósforo en la misma solución de decapado con ICP-OES. El peso de la capa de fosfato de cinc resulta de la multiplicación de la cantidad de fósforo referida a la superficie por el factor 6,23.

*** determinación cuantitativa de la cantidad de iones de hierro (III) con un fotómetro UV (empresa WTW, PhotoFlex®) en un volumen de muestra de 300 µl de una solución de ácido nítrico al 5 % en peso, que se pipetea inmediatamente después del paso "C" del procedimiento empleando un aro de célula de medición (empresa Helmut-Fischer) sobre una superficie definida de 1,33 cm² de la chapa cincada, se deja actuar a una temperatura de 26°C durante 30 segundos, se recoge con la misma pipeta y se trasvasa a la cubeta graduada UV, en la que se han depositado

ES 2 428 290 T3

5 previamente 5 ml de una solución de tiocianato sódico al 1,0 %, para determinar la absorción en una longitud de onda de 517 nm y una temperatura de 25°C. El calibrado se realiza por un procedimiento de dos puntos para determinar los valores de absorción de volúmenes idénticos (300 µl) de dos soluciones patrón de nitrato de hierro (III) en ácido nítrico del 5 % en peso, que para determinar los valores de absorción a 25°C se han trasvasado a la cubeta graduada que contiene 5 ml de una solución de tiocianato sódico al 1,0 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de las superficies metálicas de un componente, que presenta por lo menos parcialmente superficies de cinc o de aleaciones de cinc, caracterizado porque el componente se pone en contacto en el paso i) en primer lugar con una composición acuosa alcalina (A) que contiene
- 5 a) por lo menos 50 mg/l de iones hierro (III) y
 b) por lo menos 100 mg/l de secuestrante elegido entre compuestos orgánicos c1), que tienen por lo menos un grupo funcional elegido entre -COOX, -OPO₃X y/o -PO₃X, dicho X es un átomo de H o un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo, y/o fosfatos condensados c2) calculados como PO₄, dicha composición tiene una alcalinidad libre por lo menos de 1 punto, pero menos de 6 puntos y un pH comprendido entre 10,5 y 14,
- 10 y a continuación se pone en contacto en el paso ii), con o sin paso intercalado de enjuague y con o sin activación previa, con una composición acuosa ácida (B) para el fosfatado de cinc, que tiene un pH comprendido entre 2,5 y 3,6 y contiene
- 15 a) de 0,2 a 3,0 g/l de iones de cinc (II),
 b) de 5,0 a 30 g/l de iones fosfato calculados como P₂O₅, y
 c) en cada caso menos de 0,1 g/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, referidos en cada caso al elemento metálico.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición (A) tiene un pH no superior a 13, con preferencia no superior a 11,5.
- 25 3. Procedimiento según una o dos de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (A) contiene además por lo menos 100 mg/l, con preferencia por lo menos 200 mg/l, con preferencia especial por lo menos 500 mg/l, pero no más de 10 g/l de iones fosfato.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la proporción ponderal entre los iones hierro (III) y los iones fosfato de la composición (A) se sitúa entre 1:20 y 1:2.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción molar entre todos los componentes c) y los iones de hierro (III) de la composición (A) es mayor que 1:1 y se sitúa con preferencia por lo menos en 2:1, con preferencia especial por lo menos en 5.
- 35 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como componentes c) la composición (A) contiene fosfatos condensados c2) que se eligen con preferencia entre los pirofosfatos, tripolifosfatos y/o polifosfatos.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la composición (A) además del componente c2) contiene compuestos orgánicos c1) que en estado protonado tienen con preferencia un índice de acidez por lo menos de 250.
- 45 8. Procedimiento según las anteriores reivindicaciones 5, 6 y 7, caracterizado porque los compuestos orgánicos c1) de la composición (A) se eligen entre los ácidos α-, β- y/o γ-hidroxicarboxílicos, ácido hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido [(2-hidroxietil)-(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, ácido dietilenotriaminopentakis(metilenofosfónico) y/o ácido amino-tris-(metileno-fosfónico) y sus sales, la proporción molar entre los componentes c1) y los iones de hierro (III) es menor que 1:1, con preferencia menor que 3:4, pero sitúa con preferencia por lo menos en 1:5.
- 50 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (A) contiene en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en especial en cada caso menos de 1 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, referidos en cada caso al elemento metálico.
- 55 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (B) para el fosfatado de cinc contiene además una o varias de las cantidades de cationes mencionadas a continuación:
- 60 de 0,001 a 4 g/l de manganeso (II)
 de 0,2 a 2,5 g/l de magnesio (II)
 de 0,2 a 2,5 g/l de calcio (II)
 de 0,01 a 0,5 g/l de hierro (II)
 de 0,2 a 1,5 g/l de litio (I)
 de 0,02 a 0,8 g/l de wolframio (VI).
- 65 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (B)

para el fosfatado de cinc contiene en cada caso menos de 0,01 g/l, con preferencia en cada caso menos de 0,001 g/l de compuestos iónicos de los metales níquel y cobalto, cantidades referidas en cada caso al elemento metálico.

- 5 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (B) para el fosfatado de cinc contiene menos de 0,01 g/l, con preferencia menos de 0,001 g/l de iones de cobre (II).
- 10 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (B) para el fosfatado de cinc contiene compuestos inorgánicos solubles en agua, que constituyen una fuente de iones fluoruro.
- 15 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición (B) para el fosfatado de cinc contiene silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua, con preferencia en forma de complejos de flúor y silicio, con preferencia especial en forma de ácido hexafluorsilícico y/o sus sales.
- 20 15. Procedimiento según una o dos de las anteriores reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque, aparte de las superficies de cinc, el componente presenta también superficies de aluminio, la composición (B) tiene una temperatura comprendida entre 20 y 65°C y contiene una cantidad de fluoruro libre (medida en g/l) que no es mayor que el cociente entre el número 8 y la temperatura de la solución en °C (8/T).
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o según las dos reivindicaciones 14 y 15, caracterizado porque la composición (B) contiene por lo menos 0,025 g/l, pero menos de 1 g/l de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua, calculados como SiF_6 y el producto $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$ de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por el número de puntos de la acidez libre no es mayor que 5, dicho número de puntos de la acidez libre de la composición (B) se sitúa por lo menos en 0,4 puntos, pero no deberá superar los 3,0 puntos.
- 30 17. Procedimiento según una o dos de las anteriores reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque las superficies de aluminio del componente después del paso ii) del procedimiento tienen una capa de fosfato de cinc de un peso menor que $0,5 \text{ g/m}^2$.
- 35 18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las superficies de cinc del componente metálico después del paso ii) del procedimiento tienen una capa de fosfato de cinc cristalino de un peso comprendido entre $0,5$ y $3,5 \text{ g/m}^2$.
- 40 19. Componente, que tiene por lo menos parcialmente superficies de cinc, dichas superficies de cinc tienen un sistema de capas formado por una primera capa interior de pasivado, que contiene hierro y está depositada sobre la superficie de cinc, y una segunda capa exterior de fosfato de cinc cristalino, depositada sobre la capa interior, la cantidad depositada en la capa interior es de $20\text{-}150 \text{ mg/m}^2$ referidos al elemento hierro y la cantidad depositada en la capa exterior de fosfato de cinc es de $0,5\text{-}3,5 \text{ g/m}^2$, y que puede obtenerse por el procedimiento según una o varias de las anteriores reivindicaciones de 1 a 18.