

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 566**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C09D 5/12 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06829330 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1957692**

54 Título: **Procedimiento húmedo en húmedo y disolución ácida libre de cromo para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero**

30 Prioridad:

09.12.2005 DE 102005059314

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

19.09.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**FREY, STEFAN;
CORNEN, SOPHIE;
CZIKA, FRANZ-ADOLF;
DRONIOU, PATRICK;
HOHAGEN, SILVIA;
KUHM, PETER y
KRÖMER, JENS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 496 566 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento húmedo en húmedo y disolución ácida libre de cromo para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero

La presente invención se refiere a un nuevo producto para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas. Además se describe un desarrollo de procedimiento especial para el tratamiento de protección frente a la corrosión especialmente de superficies de acero. El tratamiento de protección frente a la corrosión está pensado sobre todo como pretratamiento para un barnizado electroforético por inmersión catódico posterior.

Se conocen desde hace tiempo agentes de protección frente a la corrosión que representan una disolución acuosa ácida de fluorocomplejos. Se usan cada vez más como sustituto para procedimientos de cromado que se usan cada vez menos debido a las propiedades toxicológicas de compuestos de cromo. Por regla general, las disoluciones de este tipo de fluorocomplejos contienen otros principios activos de protección frente a la corrosión que mejoran adicionalmente la acción de protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz.

Por ejemplo, el documento DE-A-19 33 013 describe en un ejemplo de realización una disolución de tratamiento que representa una disolución acuosa de hexafluorozirconato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de cobalto y m-nitrobencenosulfonato de sodio y tiene un valor de pH de 5,2. La disolución puede usarse para el tratamiento de superficies de cinc, acero o aluminio. El documento EP-A-1 571 237 describe una disolución de tratamiento y un método de tratamiento para superficies que contienen hierro, cinc, aluminio y magnesio. Esta disolución tiene un valor de pH en el intervalo de 2 a 6 y contiene de 5 a 5.000 ppm de zirconio y/o titanio así como de 0,1 a 100 ppm de fluoruro libre. Adicionalmente puede contener la disolución otros componentes seleccionados de clorato, bromato, nitrito, nitrato, permanganato, vanadato, peróxido de hidrógeno, wolframato, molibdato o respectivamente los correspondientes ácidos. Igualmente pueden estar presentes polímeros orgánicos. Tras el tratamiento con una disolución de este tipo pueden lavarse posteriormente las superficies metálicas con otra disolución de pasivación. El documento EP-A-1 405 933 da a conocer una composición para el tratamiento de superficies de hierro y/o cinc que contiene al menos un metal del grupo Ti, Zr, Hf y Si así como una fuente iones flúor, ajustándose determinadas condiciones en las proporciones de concentración de estos dos componentes. Adicionalmente, esta disolución puede contener los mismos principios activos adicionales que en el documento EP 1 571 237. Como componentes adicionales pueden estar presentes iones metálicos seleccionados del grupo Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co y Zn. El documento DE-A-100 10 758 da a conocer una disolución de tratamiento en particular para superficies de cinc, aluminio y/o magnesio, que contiene fluoruros complejos de Ti, Zr, Hf, Si y/o B así como polímeros orgánicos. Adicionalmente, la disolución puede contener iones de uno o varios de los metales Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co y Ni. Otros aditivos potenciales son compuestos que se conocen como aceleradores de fosfatación en la fosfatación formadora de capas. El documento WO 95/14539 describe disoluciones de tratamiento para superficies metálicas, en particular para aluminio, que contienen fluoruros complejos de Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn o B así como ácidos hidroxicarboxílicos orgánicos con al menos 2 grupos hidroxilo (no perteneciendo los grupos hidroxilo a los grupos ácido carboxílico) por grupo ácido carboxílico. Un ejemplo especial de un ácido de este tipo es ácido glucónico.

En todos estos documentos se menciona o bien generalmente en la descripción o especialmente en los ejemplos de realización que las superficies metálicas tratadas con la disolución mencionada se secan antes de que se revistan con otro revestimiento orgánico tal como por ejemplo un barniz. Especialmente en la fabricación, pretratamiento y barnizado de carrocerías de automóvil se desea sin embargo debido a los tiempos de ciclo cortos y una longitud a ser posible baja de la línea de pretratamiento que las carrocerías pretratadas se introduzcan sin secado intermedio, es decir en estado húmedo en el baño de barnizado por inmersión. A este respecto es indeseable una etapa de secado en la que la capa de pretratamiento pueda solidificarse y/o modificarse químicamente por ejemplo mediante deshidratación. Por tanto debe generarse durante el pretratamiento una capa de protección frente a la corrosión que sin un secado antes de la aplicación de una primera capa de barniz orgánica presente la acción necesaria para la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz.

En el documento EP-A-1 433 876 se describe un procedimiento de revestimiento que cumple estos requerimientos. El tratamiento de por ejemplo superficies de acero, cinc y aluminio se realiza en este caso con una disolución que contiene Zr, Ti y/o Hf así como iones fluoruro y adicionalmente una resina soluble en agua, que puede considerarse como polivinil- o polialilamina. En el único ejemplo de realización que describe un barnizado de la superficie metálica pretratada mantenida en húmedo se usa una disolución acuosa de ácido fluorozircónico, polialilamina, nitrato de cinc, ácido silícico y ácido ascórbico. En este caso ha de esperarse que el polímero orgánico represente un componente esencial para la acción de protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz. La presencia de polímeros orgánicos en disolución de pretratamiento es sin embargo indeseable con frecuencia, dado que pueden conducir a dificultades en el tratamiento de aguas residuales.

El documento EP 1433877 da a conocer un procedimiento "húmedo en húmedo" para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero laminadas en frío, revistiéndose en primer lugar las superficies de acero laminadas en frío con una disolución de conversión acuosa ácida, entonces se lavan varias veces con agua y a continuación se revisten en el estado húmedo con barniz electroforético por inmersión. Las disoluciones de conversión descritas en este contexto se basan en ácidos hexafluorozircónicos y al menos otro componente por

ejemplo nitrato de magnesio y/o nitrato de cinc.

El documento DE 19705701 se refiere igualmente a un procedimiento "húmedo en húmedo" para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies de acero, en el que las superficies de acero en un ejemplo de allí en primer lugar se revisten con una disolución de conversión acuosa ácida, entonces se lavan y a continuación se tratan con un lavado posterior a base de ácido hexafluorozircónico, antes de que se aplique en el estado húmedo un barniz electroforético por inmersión. De acuerdo con esta enseñanza, las disoluciones de conversión contienen ácido silícico y al menos otro componente que contiene cinc (II), manganeso (II), níquel (II) así como iones fluoruro libres.

Pueden pretratarse superficies de cinc, aluminio y acero galvanizado con disoluciones acuosas de distinta composición de fluorocomplejos, pudiéndose cumplir los requerimientos mencionados anteriormente. Con superficies de acero no revestidas previamente pueden cumplirse los requerimientos mencionados hasta ahora esencialmente sólo con una fosfatación de cinc formadora de capas. Con respecto al patrón de la fosfatación de cinc formadora de capas, un pretratamiento con disoluciones acuosas de fluorocomplejos muestra inconvenientes significativos con respecto a la acción de protección frente a la corrosión y adherencia del barniz, cuando no se secan las superficies pretratadas antes del barnizado.

Sin embargo este problema puede solucionarse cuando la disolución acuosa de un fluorocomplejo contiene otros componentes determinados. De acuerdo con esto, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas sin cubrir que representan al menos parcialmente superficies de acero, en el que se llevan a contacto las superficies metálicas con una disolución acuosa ácida de un fluorocomplejo al menos de un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf, se lavan con agua y después se revisten con un barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente, en el que

- a) la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico con monómeros de alilamina o vinilamina,
- b) la disolución acuosa contiene un sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5,
- c) la disolución acuosa contiene adicionalmente al menos otro componente que se selecciona de: iones nitrato, iones cobre, iones plata, iones vanadio o vanadato, iones bismuto, iones magnesio, iones cinc, iones manganeso, iones cobalto, iones níquel, iones estaño, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores o derivados de tales ácidos carboxílicos, partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm ,
- d) la superficie metálica no se seca tras el contacto con la disolución acuosa del fluorocomplejo y antes del revestimiento con el barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente.

Según esto se entiende por "superficies de acero" superficies de aceros que no están revestidos de manera cubridora con otro metal tal como por ejemplo cinc o sus aleaciones con níquel o aluminio. Por superficies metálicas "sin cubrir" se entiende superficies metálicas que aún no llevan ningún revestimiento de protección frente a la corrosión. En caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata por tanto de la primera o única etapa de tratamiento que genera una capa de protección frente a la corrosión que a su vez puede servir como base para un barnizado posterior. Por tanto no se trata de un tratamiento posterior de una capa de protección frente a la corrosión generada previamente tal como por ejemplo una capa de fosfato.

Como uno de los componentes mencionados anteriormente, la disolución de tratamiento puede contener ácidos carboxílicos aromáticos que están caracterizados por que presentan en la molécula al menos 2 grupos que contienen átomos donadores. Los átomos donadores son aquéllos átomos que portan pares de electrones libres, a través de los cuales pueden coordinarse en iones de metal de transición. Los átomos donadores típicos son átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. El grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos aromáticos es, por tanto, incluso ya un grupo que contiene átomos donadores. Un ácido carboxílico aromático cuya molécula presenta al menos 2 grupos carboxilo, cae por tanto en la definición mencionada. Además, en esto caen aquellos ácidos carboxílicos aromáticos que portan aparte del grupo carboxilo por ejemplo al menos un grupo hidroxilo, al menos un grupo amino o al menos un grupo nitro. Ciertos ejemplos de ácidos carboxílicos de este tipo son los distintos isómeros de posición del ácido bencenodicarboxílico, en particular ácido ftálico, o los distintos isómeros de posición de ácido hidroxil-, amino- o nitrobenzoico.

A este respecto se prefieren generalmente aquellos ácidos carboxílicos aromáticos en los que al menos 2 grupos que contienen átomos donadores están dispuestos de modo que a través de los átomos donadores pueden formarse complejos quelato de 5, 6 o 7 miembros con iones de metal de transición. Los ácidos carboxílicos aromáticos especialmente preferentes son según esto: ácido ftálico, ácido salicílico, ácido o-aminobenzoico o ácido o-nitrobenzoico. En lugar de ácidos carboxílicos aromáticos que contienen sólo un único anillo de benceno, pueden usarse también los correspondientes ácidos con sistemas de anillo condensados, por ejemplo los ácidos derivados de naftalina o antraceno.

A este respecto pueden usarse también derivados de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados. Por esto se entiende aquellas moléculas en las que uno o varios átomos de hidrógeno de la forma base (por ejemplo átomos de hidrógeno en el núcleo aromático, átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo o amino o átomos de hidrógeno de los grupos ácido carboxílico) están sustituidos por otros átomos o grupos de átomos.

Las partículas de ácido silícico mencionadas con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm son conocidas para el experto correspondiente en este caso con distintas designaciones genéricas. Por ejemplo se designan como ácido silícico coloidal, ácido silícico de precipitación o ácido silícico pirógeno. El tamaño de partícula promedio que se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01 μm a aproximadamente 1 μm puede determinarse mediante procedimientos de difracción de luz o mediante microscopía electrónica.

Por motivos toxicológicos se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención una disolución acuosa que está esencialmente libre de compuestos de cromo (VI) y que preferentemente no contiene en absoluto compuestos de cromo. A este respecto siguen sin tenerse en cuenta trazas de compuestos de cromo que pueden llegar a la disolución de tratamiento mediante eliminación de recipientes de acero inoxidable. Como "libre de cromo" en este sentido se entiende disoluciones de tratamiento que no contienen más de 1 ppm, en particular no más de 0,1 ppm de cromo. Las disoluciones de tratamiento que van a usarse de acuerdo con la invención no representan disoluciones de fosfatación, es decir no conducen a la formación de una capa de fosfato cristalina o amorfa. Esto se consigue debido a que las disoluciones de tratamiento no contienen preferentemente más de 1 g/l de fosfatos inorgánicos o ácido fosfórico, calculado como PO_4^{3-} . Sin embargo pueden tolerarse contenidos en fosfato en el intervalo de por ejemplo 10 a 500 mg/l y pueden mejorar incluso la acción de la disolución de tratamiento.

La estabilidad de concentrados, a partir de los cuales puede prepararse la disolución de tratamiento acuosa que va a usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante dilución con agua, puede mejorarse mediante adición de agentes espesantes y/o dispersantes. Estos agentes espesantes y/o dispersantes se encuentran entonces en estado correspondientemente diluido también en la disolución de tratamiento acuosa lista para su uso. Su presencia en la disolución de tratamiento puede tolerarse, de modo que puede usarse una disolución de tratamiento de este tipo en el procedimiento de acuerdo con la invención. Según esto puede estar caracterizada la disolución de tratamiento acuosa por que ésta no contiene más de 1 mg/l de otro polímero orgánico distinto de uno que no presenta monómeros de alilamina o vinilamina y que tiene con una concentración de no más de 50 g/l propiedades espesantes o dispersantes. Los ejemplos de polímeros de este tipo son polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, hidratos de carbono o proteínas.

La disolución de tratamiento acuosa no debe contener más de 1 mg/l de un polímero orgánico con monómeros de alilamina o vinilamina. Sin embargo pueden estar presentes otros polímeros. En esto caen los polímeros mencionados anteriormente con propiedades espesantes y/o dispersantes. Aparte de estos, la disolución de tratamiento puede contener otros polímeros, cuya acción positiva en un tratamiento de protección frente a la corrosión se conoce. Los ejemplos de polímeros de este tipo (incluyendo aquéllos con propiedades espesantes y/o dispersantes):

- a) polímeros o copolímeros de alcoholes insaturados o sus ésteres o éteres,
- b) polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfínicos o respectivamente sus sales, ésteres o amidas,
- c) poliaminoácidos o proteínas o respectivamente sus sales, ésteres o amidas,
- d) hidratos de carbono o sus ésteres (incluyendo ésteres del ácido xantogénico) o éteres,
- e) poliaminas, en las que los átomos de nitrógeno están unidos en la cadena polimérica,
- f) poliéteres,
- g) polivinilfenoles y sus productos de sustitución,
- h) resinas epoxídicas, resinas aminoplásticas, taninos, resinas de fenol-formaldehído,
- i) polímeros y copolímeros de vinilpirrolidona.

Siempre que estén presentes polímeros de este tipo, su concentración se encuentra en la disolución de tratamiento acuosa preferentemente por debajo de 2000 mg/l. Por motivos técnicos secundarios tales como por ejemplo para la simplificación del tratamiento de aguas residuales puede ser ventajoso prescindir en gran parte o completamente de la presencia de polímeros orgánicos en la disolución de tratamiento acuosa. Según esto, una forma de realización preferente de la presente invención está caracterizada por que la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico.

La disolución de tratamiento ácida presenta preferentemente un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5, en particular de 3,5 a 5. Preferentemente se ajusta el valor de pH en el intervalo ácido mencionado debido a que se usa el fluorocomplejo al menos parcialmente en forma de un ácido. Sin embargo puede ajustarse éste también mediante otro ácido, por ejemplo ácido nítrico. De acuerdo con la invención no son necesarias de acuerdo con este primer aspecto de la invención medidas e incluso deben evitarse preferentemente, mediante las cuales se seca la superficie metálica tras el contacto con la disolución acuosa del fluorocomplejo y antes del revestimiento con el barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente. Sin embargo puede producirse un secado involuntario durante la interrupción de la instalación, cuando la superficie metálica tratada, por ejemplo una

carrocería de automóvil o una parte del mismo, se encuentra al aire entre el baño con la disolución acuosa del fluorocomplejo y el baño de barniz electroforético por inmersión. Sin embargo este secado involuntario no es perjudicial.

5 Los otros componentes mencionados en las características b), c) se encuentran preferentemente en los siguientes intervalos de concentración:

iones nitrato: de 0,1 a 5000 mg/l, preferentemente de 1 a 3000 mg/l, en particular de 10 a 1000 mg/l,
 10 iones cobre, plata, cobalto o níquel: respectivamente de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l,
 iones vanadio o vanadato: de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l (calculado como vanadio),
 iones bismuto, magnesio, cinc, manganeso o estaño: respectivamente de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5: en una cantidad tal que se modifica el valor de pH de la disolución con una entrada de un val de ácido o base por litro de disolución en no más de 0,2 unidades,
 15 ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores o derivados de tales ácidos carboxílicos: de 0,01 a 1000 mg/l, preferentemente de 1 a 500 mg/l,
 silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm : de 10 a 1000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l

20 Cuando en el contexto de la presente invención se habla de un "ácido", especialmente de "ácido carboxílico", entonces por esto ha de entenderse el ácido libre y/o sus aniones. El experto es consciente de que independientemente de si el ácido se usa en forma libre o en forma de sales solubles en el intervalo de concentración indicado, se ajusta un equilibrio entre el ácido libre y la forma de sal, que depende del valor pK_s del respectivo ácido y el valor de pH de la disolución acuosa. Los datos de concentración están calculados como ácido libre. Lo mismo se aplica por ejemplo para H_2ZrF_6 u otros ácidos que están presentes en la disolución acuosa.

Como sistema tampón para el intervalo de pH mencionado es adecuado en particular un tampón ácido acético/acetato. Otro sistema tampón adecuado se basa en hidrogenoftalato de potasio.

30 Preferentemente, la disolución acuosa contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del metal M se encuentra en el intervalo de 1 a 5.000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1.000 mg/l y en particular en el intervalo de 10 a 500 mg/l. Como metal M se prefiere especialmente zirconio y/o titanio.

Además se prefiere que en el fluorocomplejo el elemento M se seleccione del grupo Si, Ti, Zr y Hf y que la disolución acuosa contenga en promedio al menos 1, preferentemente al menos 3, en particular al menos 5 iones flúor por ion del elemento M. A este respecto se quiere decir con la formulación "en promedio" la proporción de átomos calculada de iones flúor con respecto a iones M en la disolución acuosa. Debido a la estabilidad de fluorocomplejos de los metales M mencionados ha de esperarse que cuando la disolución acuosa contenga menos de 6 iones flúor por ion M, los iones flúor estén unidos casi completamente a los iones M en forma de fluorocomplejos. En este caso, por tanto, debería encontrarse el fluoruro de manera esencial completamente como "fluoruro complejo".

La disolución acuosa puede contener sin embargo también más iones fluoruro de lo que es necesario para la formación completa de hexafluorocomplejos. En este caso puede partirse de que en el fluorocomplejo se encuentran 6 iones flúor por ion M y que los iones fluoruro en exceso se encuentran como el denominado "fluoruro libre". Esto puede ser el caso por ejemplo en forma de HF y/o sales solubles en agua del mismo. Esta forma de realización de la presente invención está caracterizada por que en el fluorocomplejo se encuentran 6 iones flúor por ion del metal M (M seleccionado de Si, Ti, Zr, Hf) y por que la disolución acuosa contiene además aún de 1 a 1.000 mg/l de iones fluoruro que no están unidos al zirconio.

50 En una forma de realización especialmente preferente, la disolución acuosa contiene al menos 0,1 mg/l, preferentemente al menos 1 mg/l y en particular al menos 10 mg/l de iones nitrato. El límite superior de la concentración de iones nitrato se selecciona más bien por motivos económicos que por motivos técnicos, encontrándose en los motivos económicos también los costes para la eliminación de aguas residuales. Por ejemplo puede seleccionarse como límite superior de la concentración de iones nitrato 5000 mg/l, preferentemente 3000 mg/l y en particular 1000 mg/l. Como otro componente preferente de acuerdo con la característica b) puede contener la disolución acuosa iones cobre y/o plata. Éstos pueden estar presentes en lugar de los iones nitrato o junto a estos. En esta forma de realización, la disolución acuosa contiene preferentemente de 0,1 a 300 mg/l, en particular de 1 a 30 mg/l de iones cobre y/o plata.

60 En otra forma de realización preferente, la disolución acuosa contiene al menos un ácido carboxílico aromático, tal como se ha definido anteriormente, o derivados del mismo. Se prefiere especialmente ácido salicílico. El ácido carboxílico aromático puede estar presente junto con los iones nitrato y/o los iones cobre y/o plata. Éste puede estar presente preferentemente en una concentración de al menos 0,1 mg/l, preferentemente al menos 1 mg/l y en particular al menos 10 mg/l. El límite superior de la concentración está condicionado a su vez más bien de manera económica que técnica. Por ejemplo, como límite superior de la concentración del ácido carboxílico aromático puede seleccionarse 1000 mg/l, preferentemente 500 mg/l y en particular 400 mg/l.

Las disoluciones de tratamiento acuosas que van a usarse preferentemente contienen según esto al menos uno de los componentes descritos en más detalle anteriormente: iones nitrato, iones cobre y/o plata, ácidos carboxílicos aromáticos y/o partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm . A este respecto pueden encontrarse conjuntamente también 2 o varios de estos componentes. La presencia de otros componentes además de los 4 preferentes mencionados puede repercutir favorablemente en la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz. Por ejemplo, además de uno o varios de los 4 componentes mencionados anteriormente (iones nitrato, iones cobre y/o plata, ácidos carboxílicos aromáticos, partículas de ácido silícico) pueden estar presentes aún uno o varios de los siguientes componentes: iones vanadio o vanadato, iones cobalto, iones níquel, iones manganeso, iones estaño, iones bismuto, iones magnesio y iones cinc. Sus intervalos de concentración preferentes se indicaron ya anteriormente. Se prefiere especialmente, a este respecto, una disolución de tratamiento que contenga además de al menos uno de los 4 componentes preferentes mencionados (iones nitrato, iones cobre y/o plata, ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos, partículas de ácido silícico) tanto iones cinc como iones magnesio.

Además, la disolución de tratamiento acuosa contiene adicionalmente iones aluminio. Éstos pueden introducirse en forma de sales solubles, por ejemplo en forma de nitratos. En este caso, la disolución de tratamiento acuosa contiene preferentemente de 1 a 1.000 mg/l, en particular de 10 a 500 mg/l de iones aluminio. Los iones aluminio pueden servir como "captadores" para iones fluoruro libres en exceso, dado que forman con éstos fluorocomplejos estables. Los iones fluoruro libres se producen en la disolución de tratamiento acuosa debido a que se deposita el metal M, por ejemplo zirconio, probablemente en forma de óxidos, en las superficies metálicas tratadas. Los iones fluoruro unidos originariamente al metal M se vuelven libres según esto. La acción decapante elevada mediante iones fluoruro libres de la disolución acuosa puede reducirse mediante la presencia de iones aluminio como consecuencia de la formación de complejos.

Además de los componentes ya mencionados, la disolución de tratamiento acuosa puede contener compuestos que se usan en la fosfatación formadora de capa como los denominados "aceleradores". Estos aceleradores tienen la propiedad de capturar átomos de hidrógeno que se producen con la acción decapante del ácido en la superficie metálica: esta reacción designada también como "despolarización" facilita la acción de la disolución de tratamiento ácida en la superficie metálica y acelera mediante esto la formación de la capa de protección frente a la corrosión. Por ejemplo pueden usarse aceleradores que se han mencionado en el documento DE-A-199 33 189 mencionado anteriormente:

de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobencenosulfonato,
 de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o unida,
 de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato,
 de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol,
 de 1 a 70 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o unida,
 de 0,05 a 10 g/l de N-óxidos orgánicos,
 de 0,01 a 3 g/l, preferentemente a 0,5 g/l de nitroguanidina
 de 1 a 500 mg/l de iones nitrito,
 de 0,5 a 5 g/l de iones clorato.

Por el documento EP-A-1 571 237 mencionado anteriormente se conoce lavar posteriormente la superficie metálica tratada tras el tratamiento con la disolución acuosa de un fluorocomplejo con una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes seleccionados de compuestos o sales de los elementos cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio y/o de polímeros orgánicos solubles en agua o dispersables en agua. Mediante este lavado posterior se mejora adicionalmente la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz. Un lavado posterior de este tipo favorece también en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención. Según esto, la presente invención comprende también una variante de procedimiento, en la que la superficie metálica tras el contacto con la disolución acuosa de un fluorocomplejo y antes del revestimiento con el barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente se lava posteriormente con una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes seleccionados de compuestos o sales de los elementos cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio y/o de polímeros orgánicos solubles en agua o dispersables en agua.

En el contexto de las investigaciones que condujeron al desarrollo de procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente, se aclaró que una adición de uno o varios componentes seleccionados de iones estaño, iones bismuto, ácidos carboxílicos aromáticos o derivados de los mismos mejora generalmente la acción de protección frente a la corrosión de disoluciones acuosas de fluorocomplejos para superficies de acero, aluminio, cinc y acero galvanizado. Esto se aplica independientemente de si las superficies se secan o no entre el contacto con esta disolución y un lacado posterior. Las disoluciones de tratamiento de este tipo pueden usarse ventajosamente por tanto no sólo en el contexto de la secuencia de procedimiento de acuerdo con la invención descrita anteriormente, sino que muestran generalmente una acción positiva para la protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz de superficies metálicas.

Un segundo aspecto de la presente invención se encuentra, por tanto, en la preparación de una disolución acuosa libre de cromo, ácida al menos de un fluorocomplejo al menos de un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas, caracterizada por que

5 contiene un sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5 y adicionalmente uno o varios componentes seleccionados de: iones cobre, iones estaño, iones bismuto, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores o derivados de tales ácidos carboxílicos y silicio con un contenido en polímero orgánico de no más de 1 mg/l en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm .

10 Como uno de los componentes mencionados anteriormente, la disolución de tratamiento puede contener ácidos carboxílicos aromáticos que están caracterizados por que presentan en la molécula al menos 2 grupos que contienen átomos donadores. Los átomos donadores son aquellos átomos que portan pares de electrones libres a través de los cuales pueden coordinarse en iones de metal de transición. Los átomos donadores típicos son átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. El grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos aromáticos es por tanto incluso ya un grupo que contiene átomos donadores. Un ácido carboxílico aromático cuya molécula presenta al menos 2 grupos carboxilo, cae por tanto en la definición mencionada. Además, en esto caen aquellos ácidos carboxílicos aromáticos que portan aparte del grupo carboxilo por ejemplo al menos un grupo hidroxilo, al menos un grupo amino o al menos un grupo nitro. Ciertos ejemplos de ácidos carboxílicos de este tipo son los distintos isómeros de posición del ácido bencenodicarboxílico, en particular ácido ftálico, o los distintos isómeros de posición de ácido hidroxi-, amino- o nitrobenzoico.

20 A este respecto se prefieren generalmente aquellos ácidos carboxílicos aromáticos en los que al menos 2 grupos que contienen átomos donadores están dispuestos de modo que a través de los átomos donadores pueden formarse complejos quelato de 5, 6 o 7 miembros con iones de metal de transición. Los ácidos carboxílicos aromáticos especialmente preferentes son según esto: ácido ftálico, ácido salicílico, ácido o-aminobenzoico o ácido o-nitrobenzoico. En lugar de ácidos carboxílicos aromáticos que contienen sólo un único anillo de benceno, pueden usarse también los correspondientes ácidos con sistemas de anillo condensados, por ejemplo los ácidos derivados de naftalina o antraceno.

25 A este respecto pueden usarse también derivados de los ácidos carboxílicos mencionados. Por esto se entiende aquellas moléculas en las que uno o varios átomos de hidrógeno de la forma base (por ejemplo átomos de hidrógeno en el núcleo aromático, átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo o amino o átomos de hidrógeno de los grupos ácido carboxílico) están sustituidos por otros átomos o grupos de átomos.

30 Para este segundo aspecto de la presente invención se aplican las explicaciones realizadas anteriormente con respecto a los componentes esenciales u otros facultativos correspondientemente:

35 Por motivos toxicológicos se usa una disolución acuosa que está esencialmente libre de compuestos de cromo (VI) y que preferentemente no contiene en absoluto compuestos de cromo. A este respecto siguen sin tenerse en cuenta trazas de compuestos de cromo que pueden llegar a la disolución de tratamiento mediante eliminación de recipientes de acero inoxidable. Como "libre de cromo" en este sentido se entiende disoluciones de tratamiento que no contienen más de 1 ppm, en particular no más de 0,1 ppm de cromo. Las disoluciones de tratamiento que van a usarse de acuerdo con la invención no representan disoluciones de fosfatación, es decir no conducen a la formación de una capa de fosfato cristalina o amorfa. Esto se consigue debido a que las disoluciones de tratamiento no contienen preferentemente más de 1 g/l de fosfatos inorgánicos o ácido fosfórico, calculado como PO_4^{3-} . Sin embargo pueden tolerarse contenidos en fosfato en el intervalo de por ejemplo 10 a 500 mg/l y pueden mejorar incluso la acción de la disolución de tratamiento.

45 La disolución de tratamiento ácida presenta un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5, en particular de 3,5 a 5. Preferentemente se ajusta el valor de pH en el intervalo ácido mencionado debido a que se usa el fluorocomplejo al menos parcialmente en forma de un ácido. Sin embargo puede ajustarse éste también mediante otro ácido, por ejemplo ácido nítrico.

50 El uno o varios componentes esenciales se encuentran preferentemente en los siguientes intervalos de concentración:

55 iones cobre: de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l,
 iones estaño: de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 iones bismuto: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5: en una cantidad tal que se modifica el valor de pH de la disolución con una entrada de un val de ácido o base por litro de disolución en no más de 0,2 unidades,
 60 ácidos carboxílicos aromáticos: de 0,1 a 1000, preferentemente de 1 a 500 mg/l, de 10 a 1000 mg/l,
 preferentemente de 50 a 500 mg/l de silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm .

Adicionalmente, esta disolución acuosa puede contener uno o varios de los siguientes componentes:

65 iones nitrato: de 0,1 a 5000 mg/l, preferentemente de 1 a 1000 mg/l,
 iones cobalto, níquel y/o plata: respectivamente de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l,

iones vanadio o vanadato: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l (calculado como vanadio),
 iones magnesio: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 iones manganeso: de 1 a 2000 mg/l, preferentemente de 5 a 500 mg/l,
 iones cinc: de 1 a 2000, preferentemente de 5 a 500 mg/l.

5 Según esto puede ser preferente que la disolución acuosa contenga además de al menos uno de los componentes esenciales mencionados tanto iones cinc como iones magnesio. Además se prefiere la presencia de iones plata.

10 El sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5 se encuentra preferentemente en una cantidad tal que se modifica el valor de pH de la disolución con una entrada de un val de ácido o base por litro de disolución en no más de 0,2 unidades.

15 Como sistema tampón para el intervalo de pH mencionado es adecuado en particular un tampón ácido acético/acetato. Otro sistema tampón adecuado se basa en hidrogenoftalato de potasio.

Preferentemente, la disolución acuosa contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del metal M se encuentra en el intervalo de 1 a 5.000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1.000 mg/l y en particular en el intervalo de 10 a 500 mg/l. Como metal M se prefiere especialmente zirconio y/o titanio.

20 Además se prefiere que en el fluorocomplejo el elemento M se seleccione del grupo Si, Ti, Zr y Hf y que la disolución acuosa contenga en promedio al menos 1, preferentemente al menos 3, en particular al menos 5 iones flúor por ion del elemento M. A este respecto se quiere decir con la formulación "en promedio" la proporción de átomos calculada de iones flúor con respecto a iones M en la disolución acuosa. Debido a la estabilidad de fluorocomplejos de los metales M mencionados ha de esperarse que cuando la disolución acuosa contenga menos de 6 iones flúor por ion M, los iones flúor estén unidos casi completamente a los iones M en forma de fluorocomplejos. En este caso, por tanto, debería encontrarse el fluoruro de manera esencial completamente como "fluoruro complejo".

25 La disolución acuosa puede contener sin embargo también más iones fluoruro de lo que es necesario para la formación completa de hexafluorocomplejos. En este caso puede partirse de que en el fluorocomplejo se encuentran 6 iones flúor por ion M y que los iones fluoruro en exceso se encuentran como el denominado "fluoruro libre". Esto puede ser el caso por ejemplo en forma de HF y/o sales solubles en agua del mismo. Esta forma de realización de la presente invención está caracterizada por que en el fluorocomplejo se encuentran 6 iones flúor por ion del metal M (M seleccionado de Si, Ti, Zr, Hf) y por que la disolución acuosa contiene además aún de 1 a 1.000 mg/l de iones fluoruro que no están unidos al zirconio.

30 Cuando en el contexto del segundo aspecto de la presente invención se habla de un "ácido", especialmente de "ácido carboxílico", entonces por esto ha de entenderse el ácido libre y/o sus aniones. El experto es consciente de que independientemente de si el ácido se usa en forma libre o en forma de sales solubles en el intervalo de concentración indicado, se ajusta un equilibrio entre el ácido libre y la forma de sal, que depende del valor pK_s del respectivo ácido y el valor de pH de la disolución acuosa. Los datos de concentración están calculados como ácido libre. Lo mismo se aplica por ejemplo para H_2ZrF_6 u otros ácidos que están presentes en la disolución acuosa.

35 En una forma de realización preferente en el segundo aspecto de la presente invención, la disolución acuosa contiene al menos un ácido carboxílico aromático, preferentemente ácido salicílico, o derivados del mismo. Éste puede estar presente junto con los iones bismuto y/o el sistema tampón. Éste puede estar presente preferentemente en una concentración de al menos 0,1 mg/l, preferentemente al menos 1 mg/l y en particular al menos 10 mg/l. El límite superior de la concentración está condicionado a su vez más bien de manera económica que técnica. Por ejemplo, como límite superior de la concentración del ácido hidroxycarboxílico aromático puede seleccionarse 1000 mg/l, preferentemente 500 mg/l y en particular 400 mg/l.

40 Además, la disolución de tratamiento acuosa contiene adicionalmente iones aluminio. Éstos pueden introducirse en forma de sales solubles, por ejemplo en forma de nitratos. En este caso, la disolución de tratamiento acuosa contiene preferentemente de 1 a 1.000 mg/l, en particular de 10 a 500 mg/l de iones aluminio. Los iones aluminio pueden servir como "captadores" para iones fluoruro libres en exceso, dado que forman con éstos fluorocomplejos estables. Los iones fluoruro libres se producen en la disolución de tratamiento acuosa debido a que se deposita el metal M, por ejemplo zirconio, probablemente en forma de óxidos, en las superficies metálicas tratadas. Los iones fluoruro unidos originariamente al metal M se vuelven libres según esto. La acción decapante elevada mediante iones fluoruro libres de la disolución acuosa puede reducirse mediante la presencia de iones aluminio como consecuencia de la formación de complejos.

45 Además de los componentes ya mencionados de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, la disolución de tratamiento acuosa puede contener compuestos que se usan en la fosfatación formadora de capa como los denominados "aceleradores". Estos aceleradores tienen la propiedad de capturar átomos de hidrógeno que se producen con la acción decapante del ácido en la superficie metálica: esta reacción designada también como "despolarización" facilita la acción de la disolución de tratamiento ácida en la superficie metálica y acelera mediante esto la formación de la capa de protección frente a la corrosión. Por ejemplo pueden usarse aceleradores que se

han mencionado en el documento DE-A-199 33 189 mencionado anteriormente:

- 5 de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobencenosulfonato,
 de 0,1 a 10 g/l de hidroxilamina en forma libre o unida,
 de 0,05 a 2 g/l de iones m-nitrobenzoato,
 de 0,05 a 2 g/l de p-nitrofenol,
 de 1 a 70 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o unida,
 de 0,05 a 10 g/l de N-óxidos orgánicos,
 10 de 0,01 a 3 g/l, preferentemente a 0,5 g/l de nitroguanidina
 de 1 a 500 mg/l de iones nitrito,
 de 0,5 a 5 g/l de iones clorato.

Además, la disolución de tratamiento puede contener polímeros orgánicos, cuya acción positiva se conoce en un tratamiento de protección frente a la corrosión. Ciertos ejemplos de polímeros de este tipo son:

- 15 a) polímeros o copolímeros de alcoholes insaturados o sus ésteres o éteres,
 b) polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfínicos o respectivamente sus sales, ésteres o amidas,
 20 c) poliaminoácidos o proteínas o respectivamente sus sales, ésteres o amidas,
 d) hidratos de carbono o sus ésteres (incluyendo ésteres del ácido xantogénico) o éteres,
 e) poliaminas, en las que los átomos de nitrógeno están unidos en la cadena polimérica,
 f) poliéteres,
 g) polivinilfenoles y sus productos de sustitución,
 25 h) resinas epoxídicas, resinas aminoplásticas, taninos, resinas de fenol-formaldehído,
 i) polímeros y copolímeros de vinilpirrolidona.

Siempre que estén presentes polímeros de este tipo, su concentración se encuentra en la disolución de tratamiento acuosa preferentemente por debajo de 2000 mg/l. Por motivos técnicos secundarios tales como por ejemplo para la simplificación del tratamiento de aguas residuales puede ser ventajoso prescindir en gran parte o completamente de la presencia de polímeros orgánicos en la disolución de tratamiento acuosa. Según esto, una forma de realización preferente de la presente invención está caracterizada por que la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico. Con esta condición se prefiere además que la disolución acuosa contenga adicionalmente de 10 a 1.000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l de silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm . Las partículas de ácido silícico mencionadas con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm son conocidas para el experto correspondiente en este caso con distintas designaciones genéricas. Por ejemplo se designan como ácido silícico coloidal, ácido silícico de precipitación o ácido silícico pirógeno. El tamaño de partícula promedio que se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01 μm a aproximadamente 1 μm puede determinarse mediante procedimientos de difracción de luz o mediante microscopía electrónica.

La disolución de tratamiento de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención puede prepararse en el sitio de uso mediante disolución de los componentes mencionados en agua y ajuste del valor de pH. Sin embargo, este modo de proceder no es habitual en la práctica. En lugar de esto, en la práctica se facilitan habitualmente concentrados acuosos, a partir de los cuales se prepara en el sitio de uso la disolución de tratamiento acuosa lista para su uso mediante dilución con agua y en caso necesario ajuste del valor de pH. De manera correspondiente a esto pertenece un concentrado acuoso que con dilución con agua en un factor de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, en particular en un factor en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 y en caso necesario ajuste del valor de pH da como resultado una disolución acuosa libre de cromo, ácida de fluorocomplejos de acuerdo con la descripción citada anteriormente del segundo aspecto de la invención.

Los concentrados pueden contener para la estabilización polímeros con propiedades espesantes y/o dispersantes. Ciertos ejemplos de polímeros de este tipo son polímeros o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, hidratos de carbono o proteínas. Éstos pueden estar presentes en una concentración de hasta 50 g/l.

Por motivos de estabilidad, los concentrados de este tipo están ajustados frecuentemente de modo que con la dilución con agua el valor de pH no se encuentre directamente en el intervalo necesario. En este caso, tras la dilución con agua, el valor de pH debe corregirse o bien hacia abajo o hacia arriba. Un ajuste hacia abajo se realiza mediante adición de un ácido, ofreciéndose en el presente caso o bien la forma ácida del fluorocomplejo del metal M o ácido nítrico. Un ajuste del valor de pH hacia arriba puede realizarse con una sustancia básica cualquiera, por ejemplo con una disolución de hidróxidos o carbonatos de metal alcalino, amoníaco o aminas orgánicas. Para elevar el valor del pH pueden usarse sin embargo también compuestos de acción básica o sales, tales como por ejemplo óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales que representan posibles componentes activos en la disolución de tratamiento. Por ejemplo pueden usarse en este caso para óxidos, hidróxidos o carbonatos de magnesio o cinc.

Al segundo aspecto de la presente invención pertenece además un procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas sin cubrir, en el que se llevan a contacto las superficies metálicas con

una disolución acuosa descrita anteriormente de acuerdo con un segundo aspecto de la invención.

A este respecto puede ser preferente que la superficie metálica tras el contacto con la disolución acuosa de un fluorocomplejo se lave posteriormente con una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes seleccionados de compuestos o sales de los elementos cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio y/o de polímeros orgánicos solubles en agua o dispersables en agua.

El término superficie metálica "sin cubrir" se explicó anteriormente en el contexto con el primer aspecto de la presente invención. Esta explicación se aplica también para el segundo aspecto de la presente invención de manera correspondiente.

Independientemente de si el tratamiento de la superficie metálica con la disolución acuosa de un fluorocomplejo se realiza de manera correspondiente a la secuencia de procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención o con una disolución acuosa de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se aplica para esta etapa de procedimiento generalmente:

Se lleva a contacto la superficie metálica sin cubrir durante un tiempo en el intervalo de 0,5 a 10 minutos, preferentemente en el intervalo de 1 a 5 minutos con la disolución acuosa ácida de un fluorocomplejo. Esto puede realizarse por ejemplo mediante inmersión en la disolución de tratamiento o mediante pulverización con la disolución de tratamiento. La temperatura de la disolución acuosa de un fluorocomplejo se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo de 15 a 60 °C, en particular en el intervalo de 25 a 50 °C. Tras este contacto se lava posteriormente de manera preferente con agua, en particular con agua completamente desalinizada. A esto puede incorporarse facultativamente el lavado posterior descrito anteriormente. En este caso se lava a continuación otra vez con agua.

En la secuencia de procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención citada anteriormente se transfieren las superficies metálicas tratadas sin secado en un baño para el barnizado electroforético por inmersión catódico. En el tratamiento con una disolución de fluorocomplejos de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención puede procederse exactamente así. Sin embargo pueden secarse también las superficies metálicas tratadas, antes de que se revistan con un barniz electroforético por inmersión catódico o con otro barniz tal como por ejemplo un barniz en polvo.

Los siguientes ejemplos de realización muestran las ventajas técnicas del procedimiento de acuerdo con la invención o de la nueva disolución de tratamiento acuosa de acuerdo con la invención.

Como sustrato para los ensayos posteriores se usaron chapas de muestra de acero laminado en frío, tal como se usa en la construcción de automóviles. Todas las etapas de procedimiento se realizaron como procedimiento de inmersión. Abreviaturas: agua-CD = agua completamente desalinizada, TA = temperatura ambiente, min = minutos, BIC = barnizado electroforético por inmersión catódico.

Tabla 1: Desarrollo de procedimiento general.

Etapa de procedimiento	Composición de baño	Temperatura del baño	Valor de pH	Duración de tratamiento
Limpieza	Limpiador alcalino de la parte solicitante: 3 % de Ridoline ^R 1562 + 0,3 % de Ridosol ^R 1561	60 °C	alcalino	5 min
Lavado	agua de procedimiento	TA		1 min
Lavado	agua-CD	TA		1 min
Pretratamiento	de acuerdo con las tablas (zirconio se usa como H ₂ ZrF ₆)	30 °C	de acuerdo con las tablas	3 min
Lavado	agua-CD	TA		0,5 min
Secado facultativo (véanse las tablas)	armario de secado	50 °C		60 min
BIC	barniz electroforético por inmersión "Cathoguard ^R " 310 de la empresa BASF			

Tabla 2:

Composición de baño para el pretratamiento en la secuencia de procedimiento de acuerdo con la tabla 1 <u>con</u> secado tras el pretratamiento y resultados de corrosión: prueba de clima alternante según VDA 621-415: corrosión en el corte tras 70 días en mm, y desprendimiento de piedra tras 70 días, escala de 0,5-5 de acuerdo con la norma DIN 55996-1 (cuanto más pequeña, mejor)		
Composición de baño	prueba de clima alternante: corrosión	prueba de clima alternante: desprendimiento de piedra
Comparación 1: 150 mg/l Zr, pH 4	3,4	4,5
Ejemplo 1: 150 mg/l de Zr + 50 mg/l de ácido salicílico, pH 4,	1,6	4,0
Ejemplo 2: 150 mg/l de Zr + 200 mg/l de ácido salicílico, pH 4,	1,9	3,5
Comparación 2: 150 mg/l de Zr + 200 mg/l de ácido cítrico, pH 4	9,3	5,0

Resultado:

- 5 Los ejemplos 1 y 2 demuestran el efecto favorable de una adición de ácido salicílico cuando se seca la capa de pretratamiento. En comparación con esto, una adición de ácido cítrico (comparación 2) más bien repercute negativamente.

- 10 Los ejemplos 1 y 2 no son parte integrante de la enseñanza de acuerdo con la invención, sino estado de la técnica que facilita el entendimiento de la invención.

Tabla 3:

Composición de baño para el pretratamiento en la secuencia de procedimiento de acuerdo con la tabla 1 <u>sin</u> secado tras el pretratamiento ("húmedo en húmedo") y resultados de corrosión: prueba de clima alternante según VDA 621-415: corrosión en el corte tras 35 días en mm.	
Composición de baño	Prueba de clima alternante: corrosión
Comparación 3: 150 mg/l de Zr, pH 4	1,5
Ejemplo 3: 150 mg/l de Zr, 400 mg/l de nitrato (usado como ácido nítrico), 200 mg/l de Si (usado como ácido silícico coloidal), pH 4	1,3

Resultado:

- 15 El ejemplo 3 de acuerdo con la invención demuestra el efecto favorable de una adición de nitrato y ácido silícico cuando no se seca la capa de pretratamiento (primer aspecto de la invención).

- 20 Tabla 4: en el desarrollo de procedimiento según la tabla 1 se usó para el pretratamiento (duración de tratamiento: 5 min) la siguiente disolución de tratamiento, en el que por un lado (comparación 4) se secó tras el pretratamiento y por otro lado (ejemplo 4) no se secó tras el pretratamiento y antes del barnizado por inmersión: 150 mg/l de Zr, 400 mg/l de nitrato (usado como ácido nítrico), 200 mg/l de Si (usado como ácido silícico coloidal), pH 3,8. Prueba de clima alternante según VDA 621-415: corrosión en el corte tras 70 días en mm:

Composición de baño	Prueba de clima alternante: corrosión
Comparación 4 (con secado)	3,9 mm
Ejemplo 4 (sin secado)	3,6 mm

- 25 Resultado:

- 30 El ejemplo 4 de acuerdo con la invención muestra que en presencia de nitrato y ácido silícico prescindiendo del secado se obtienen mejores resultados que con secado (primer aspecto de la invención)

Tabla 5:

Composición de baño para el pretratamiento en la secuencia de procedimiento de acuerdo con la tabla 5 <u>sin</u> secado ("húmedo en húmedo") tras el pretratamiento y resultados de corrosión: Prueba de clima alternante según VDA 621-415: corrosión en el corte tras 70 días en mm, y desprendimiento de piedra tras 70 días, escala de 0,5 a 5 de acuerdo con la norma DIN 55996-1 (cuanto más pequeña, mejor).		
Composición de baño	Prueba de clima alternante: corrosión	Prueba de clima alternante: desprendimiento de piedra
Comparación 5 150 mg/l de Zr, pH 4	3,1	4,5
Ejemplo 5 150 mg/l de Zr + 20 mg/l de Cu, pH 4	1,3	3,7
Ejemplo 6 150 mg/l de Zr + 20 mg/l de Cu + 200 mg/l de Si, pH 4	1,1	3,2

Resultado:

- 5 El ejemplo 5 de acuerdo con la invención demuestra que la adición de 20 mg/l de cobre (como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$) al baño de conversión en el procedimiento "húmedo-húmedo" proporciona valores de infiltración claramente más favorables en la prueba de clima alternante. La adición adicional de 200 mg/l de silicio en forma de ácido silícico coloidal (ejemplo 6) proporciona una clara mejora del valor K en la prueba de desprendimiento de piedra.

10

Tabla 6:

Composición de baño para el pretratamiento en la secuencia de procedimiento de acuerdo con la tabla 1 <u>sin</u> secado ("húmedo en húmedo") tras el pretratamiento y resultados de corrosión: prueba de clima alternante según VDA 621-415: corrosión en el corte tras 70 días en mm, y desprendimiento de piedra tras 70 días, escala de 0,5 a 5 de acuerdo con la norma DIN 55996-1 (cuanto más pequeña, mejor).		
Composición de baño	Prueba de clima alternante: corrosión	Prueba de clima alternante: desprendimiento de piedra
Ejemplo 7 150 mg/l de Zr + 5 mg/l de Cu + 50 mg/l de Si, pH 4	0,9	3,7
Ejemplo 8 150 mg/l de Zr + 5 mg/l de Cu + 50 mg/l de Si + 50 mg de nitroguanidina, pH 4	0,7	2,3

Resultado:

- 15 Los ejemplos 7 y 8 de acuerdo con la invención muestran en comparación que la adición del acelerador nitroguanidina (50 mg/l) al baño de conversión condiciona una mejora adicional en la prueba de clima alternante con respecto a la infiltración de barniz corrosiva y dan como resultado valores K claramente más pequeños también en la prueba de desprendimiento de piedra.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de protección frente a la corrosión de superficies metálicas sin cubrir, que representan al menos parcialmente superficies de acero, en el que se llevan a contacto las superficies metálicas con una disolución acuosa ácida de un fluorocomplejo al menos de un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf, se lavan con agua y después se revisten con un barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente, caracterizado por que
- 5
- 10 A) la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico con monómeros de alilamina o vinilamina,
 B) la disolución acuosa contiene un sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5,
 C) la disolución acuosa contiene adicionalmente al menos otro componente que se selecciona de: iones nitrato, iones cobre, iones plata, iones vanadio o vanadato, iones bismuto, iones magnesio, iones cinc, iones manganeso, iones cobalto, iones níquel, iones estaño, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores o derivados de tales ácidos carboxílicos, partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 µm,
 15 D) la superficie metálica no se seca tras el contacto con la disolución acuosa del fluorocomplejo y antes del revestimiento con el barniz electroforético por inmersión que puede depositarse catódicamente.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de otro polímero orgánico distinto de uno que no presenta monómeros de alilamina o vinilamina y que tiene propiedades espesantes o dispersantes a una concentración de no más de 50 g/l.
- 25 3. Procedimiento según una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución acuosa no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico.
- 30 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución acuosa contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del elemento M se encuentra en el intervalo de 1 a 5000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1000 mg/l y en particular en el intervalo de 10 a 500 mg/l.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que en el fluorocomplejo están presentes seis iones flúor por ion del elemento M y por que la disolución acuosa contiene además aún de 1 a 1000 mg/l de iones fluoruro que no están unidos al elemento M.
- 40 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido carboxílico aromático se selecciona de ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos nitrocarboxílicos y ácidos carboxílicos con al menos dos grupos carboxilo, o derivados de los mismos, en el que la disolución acuosa contiene de 0,1 a 1000 mg/l al menos de uno de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados o derivados de los mismos.
- 45 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución acuosa contiene de 10 a 500 mg/l de nitroguanidina y/o de 0,1 a 5000 mg/l de iones nitrato.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución acuosa contiene de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l de iones cobre y/o plata.
- 50 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución acuosa contiene de 10 a 1000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l de silicio en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 µm.
- 55 10. Disolución acuosa libre de cromo, ácida de un fluorocomplejo al menos de un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf con un valor de pH en el intervalo de 2 a 5,5 para el tratamiento de superficies metálicas, caracterizada por que contiene
- a) un sistema tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5 y
 b) adicionalmente uno o varios componentes seleccionados de:
- 60 iones cobre, iones estaño, iones bismuto, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores o derivados de tales ácidos carboxílicos, y silicio con un contenido en polímero orgánico de no más de 1 mg/l en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 µm.
- 65 11. Disolución acuosa según la reivindicación 10, caracterizada por que contiene una cantidad de fluorocomplejo tal que la concentración del elemento M se encuentra en el intervalo de 1 a 5000 mg/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 1000 mg/l y en particular en el intervalo de 10 a 500 mg/l.

12. Disolución acuosa según la reivindicación 11, caracterizada por que en el fluorocomplejo están presentes seis iones flúor por ion del elemento M y por que la disolución acuosa además contiene aún de 1 a 1000 mg/l de iones fluoruro que no están unidos al elemento M.
- 5 13. Disolución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que el ácido carboxílico aromático se selecciona de ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos nitrocarboxílicos y ácidos carboxílicos con al menos dos grupos carboxilo, o derivados de los mismos, en la que la disolución acuosa contiene de 0,1 a 1000 mg/l al menos de uno de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados o derivados de los mismos.
- 10 14. Disolución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizada por que contiene adicionalmente de 10 a 500 mg/l de nitroguanidina y/o de 0,1 a 5000 mg/l de iones nitrato.
- 15 15. Disolución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizada por que contiene de 0,1 a 300 mg/l, preferentemente de 1 a 30 mg/l de los iones cobre y/o plata mencionados.
- 15 16. Disolución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizada por que no contiene más de 1 mg/l de polímero orgánico.
- 20 17. Disolución acuosa según la reivindicación 16, caracterizada por que contiene de 10 a 1000 mg/l, preferentemente de 50 a 500 mg/l del silicio mencionado en forma de partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio por debajo de 1 μm .
18. Concentrado acuoso que con dilución con agua en un factor entre 10 y 100 y en caso necesario ajuste del valor de pH da como resultado una disolución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 10 a 17.