

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 791**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009 E 09722245 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2255028**

54 Título: **Barnizado electroforético por inmersión optimizado de componentes ensamblados y parcialmente prefosfatados**

30 Prioridad:

20.03.2008 DE 102008015390

04.04.2008 DE 102008017523

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

12.12.2014

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

PILAREK, FRANK-OLIVER;

BALZER, MARC;

BROUWER, JAN-WILLEM;

HAMACHER, MATTHIAS;

KRÖMER, JENS y

POPP, ROLAND

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 524 791 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

Barnizado electroforético por inmersión optimizado de componentes ensamblados y parcialmente prefosfatados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fosfatación anticorrosiva y barnizado electroforético por inmersión de componentes ensamblados a partir de elementos constructivos al menos parcialmente metálicos, que se componen parcialmente de superficies de cinc prefosfatadas, en el que los elementos constructivos metálicos del componente, que se componen al menos parcialmente de superficies de cinc prefosfatadas, o los componentes individuales se han sometido a un tratamiento térmico. En este procedimiento la configuración desventajosa de no
10 homogeneidades en el barnizado electroforético por inmersión "mapeado (*mapping*)" del componente fosfatado se vence mediante un pretratamiento de activación con una dispersión acuosa ácida que contiene fosfatos insolubles.

En la construcción de carrocerías en la industria automovilística y la manufactura de piezas individuales, por ejemplo puertas, se usan distintos materiales metálicos y formas de suministro. Estos en parte se tienen que cortar a medida, remodelar y a continuación ensamblar formando el componente deseado. Los materiales y formas utilizados para
15 ello son la mayoría de las veces metales "desnudos" cuyas superficies no presentan un recubrimiento, las cuales ofrezcan una protección suficiente frente a la corrosión de la materia o sean apropiadas para la aplicación de un sistema de barniz. Tales superficies "desnudas" son junto a las superficies metálicas verdaderas también aquellas que sólo están provistas de aceites anticorrosión para el transporte o el almacenamiento. No obstante, precisamente los fabricantes de bandas de acero también proporcionan materiales prefosfatados que se puede proveer
20 directamente en los OEM correspondientes de un barniz por inmersión, antes de que se apliquen otras capas de barniz. Los materiales cortados a medida para la fabricación de una carrocería, remodelados y ensamblados formando el componente correspondiente no sólo presentan diferentes superficies metálicas, sino que también poseen superficies tales que ya presentan una primera pasivación que protege frente a la corrosión (fosfatación). Aquí tiene importancia como material importante en la manufactura automovilística en particular el acero en banda galvanizado fosfatado, que constituye un componente esencial en la carrocería y en la manufactura de
25 componentes, por ejemplo de puertas. Al ensamblar los materiales individuales formando el componente terminado, la conexión de las piezas de chapa se realiza con frecuencia por soldadura por puntos, pero también soldadura de banda o unión a presión. Cada vez más frecuentemente también favorecen las conexiones de soldadura otros procedimientos como remachado (p. ej. en conexiones de aluminio / acero) y pegado, aumentando en importancia en particular el pegado como única técnica de conexión cohesiva. Especialmente en conexiones pegadas, en la actualidad es indispensable un tratamiento térmico de los elementos constructivos premontados formando el componente, a fin de garantizar el pegado permanente de los elementos constructivos individuales ("pregelificación"). En esta "pregelificación" de los adhesivos aplicados las superficies prefosfatadas del componente se exponen a temperaturas elevadas que modifican de forma duradera las propiedades químicas y físicas de la capa
35 de fosfato, en particular de una capa de fosfato de cinc. Así las propiedades modificadas de los componentes prefosfatados tratados térmicamente repercuten en tratamientos anticorrosión siguientes y especialmente en el barnizado electroforético por inmersión. Se observa, por ejemplo, que el barnizado electroforético por inmersión en las superficies prefosfatadas puede proporcionar otros pesos de la capa de barniz que en las superficies que primeramente se tratan por fosfatación en el OEM. Estas diferencias de calidad en el barnizado por inmersión, que se vuelven visibles ópticamente en el componente ensamblado y tratado térmicamente, representan errores de recubrimiento y se designan como "mapeado plástico". El así denominado "mapeado" también repercute en otras capas de barniz cobertor aplicadas, de modo que el aspecto no homogéneo también resulta visible después del pintado completo. Si la fosfatación del componente ensamblado y tratado térmicamente, que también presenta
45 superficies prefosfatadas, se realiza en el procedimiento de pulverización, entonces el "mapeado" después del barnizado electroforético por inmersión aparece de forma especialmente clara también en forma de "lágrimas" que reproducen el primer rociado típico para el procedimiento de pulverización de las zonas prefosfatadas con la solución de fosfatación.

50 El problema del "mapeado" representa por consiguiente un problema actual en particular en la manufactura automovilística y hasta ahora no se ha direccionado y tratado suficientemente en el estado de la técnica. Así el documento EP 0977908 da a conocer una solución de pretratamiento de activación de superficies metálicas antes de una fosfatación de cinc que contiene (a) amonio y/o sales alcalinas que representan preferentemente fosfatos, (b) fosfatos dispersados de cationes metálicos di- y/o trivalentes, así como (c) óxidos microparticulados para la estabilización de la dispersión.
55

Según la enseñanza del documento EP 0977908, la dispersión se puede usar en un amplio rango de pH de 4 a 13, situándose el rango de pH especialmente preferido para la activación lo más efectiva posible de las superficies metálicas entre 7,5 y 8,5. No obstante, el especialista no puede deducir de esta revelación una enseñanza para
60 evitar el "mapeado" sobre zonas prefosfatadas tratadas térmicamente de componentes metálicos en un barnizado electroforético por inmersión siguiente.

El objetivo de la presente invención es impedir ahora la aparición de no homogeneidades en el barnizado electroforético por inmersión ("mapeado") en el caso de tratamiento anticorrosivo de los componentes ensamblados

a partir de elementos constructivos metálicos, que también se componen al menos parcialmente de superficies de cinc prefosfatadas, y a los que se les ha dispensado un tratamiento térmico.

5 Sorprendentemente se ha podido mostrar que este objetivo se consigue mediante un procedimiento en el que el componente metálico, que se ha tratado térmicamente a una temperatura de al menos 100 °C y que se compone al menos parcialmente de superficies de cinc, presentando las superficies del componente que se componen de cinc parcialmente una capa de fosfato de cinc cristalina, se trata de forma anticorrosiva en las etapas individuales sucesivas

10 (A) si procede la limpieza y desengrasado del componente;
 (B) pretratamiento de activación con una dispersión acuosa ácida, que contiene fosfatos insolubles con o sin etapa de enjuague intermedia, no siendo el valor de pH de la dispersión menor de 4 y no mayor de 5,5;
 (C) tratamiento de conversión de fosfatación del componente activado, de modo que al menos sobre todas las superficies de hierro y cinc del componente existe respectivamente una capa de fosfato de cinc
 15 cristalina con un peso de la capa de no menos de 0,5 g/m²; y
 (D) barnizado electroforético por inmersión del componente con o sin etapa de enjuague intermedia.

En particular en un procedimiento según la invención se trata un componente metálico semejante, que se compone parcialmente de superficies de cinc con una capa de fosfato de cinc cristalina y que se ha tratado térmicamente a
 20 una temperatura de al menos 100 °C, de manera especialmente preferida de al menos 150 °C.

Bajo componente metálico en el procedimiento según la invención se entienden en particular elementos constructivos ensamblados, estando compuesto el componente parcialmente de elementos constructivos semejantes, que poseen superficies de cinc, que no presentan superficies de cinc desnudas, pero revestimientos de
 25 capa cristalinos de fosfato de cinc, habiéndose tratado térmicamente al menos estos elementos constructivos a una temperatura de al menos 100 °C, de manera especialmente preferida de al menos 150 °C.

El tratamiento térmico a una temperatura de al menos 100 °C de los elementos constructivos individuales del componente que también representan superficies de cinc, que ya presentan una capa de fosfato cristalina, se realiza
 30 según la invención preferentemente como muy temprano directamente antes del ensamblaje del componente metálico a partir de los elementos constructivos individuales. El tratamiento térmico de los elementos constructivos directamente antes del ensamblaje de los elementos constructivos formando el componente sirve para el pegado mejorado después de la aplicación del adhesivo sobre las zonas correspondientes a conectar de los elementos constructivos metálicos. Siempre es necesaria una "pregelificación" inducida térmicamente semejante del adhesivo,
 35 de modo el ensamblaje de los elementos constructivos que se proveen del adhesivo formando el componente terminado se realiza en la práctica lo más cerca posibles después del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico de los elementos constructivos del componente, que también representan superficies de cinc que ya presentan una capa de fosfato cristalina, se ha efectuado preferentemente durante al menos 5 min, de
 40 manera especialmente preferida durante al menos 15 min a una temperatura de al menos 100 °C. Si la temperatura se sitúa por debajo de 100 °C o si la duración del tratamiento térmico es claramente más corta, no se debe contar con la aparición de "mapeado" debido a un barnizado electroforético por inmersión irregular del componente ensamblado. A la inversa, el "mapeado" indeseado es especialmente intenso en el caso de secuencia del procedimiento no según la inversión para la fosfatación anticorrosiva con barnizado electroforético por inmersión
 45 final de los componentes cuyos elementos constructivos individuales se han tratado térmicamente anteriormente con temperaturas de al menos 150 °C.

El componente metálico se puede componer en este caso de elementos constructivos de cinc, hierro y aluminio, así como sus aleaciones, preferentemente de acero y acero galvanizado de aleaciones, también usándose siempre
 50 según la invención elementos constructivos semejantes cuya superficie de cinc presenta al menos parcialmente una capa de fosfato cristalina. Los elementos constructivos prefosfatados semejantes según la invención de cinc o superficies de cinc tienen preferentemente una base de capa de la capa de fosfato cristalina de no menos de 0,5 g/m², de manera especialmente preferida de no menos de 1 g/m².

La limpieza y desengrasado del componente en la etapa (A) se realiza preferentemente en una solución tensoactivas, alcalinas, acuosas por pulverización o inmersión. A este respecto, el procedimiento de inmersión es preferido dado que se ejerce la menor sollicitación mecánica sobre las zonas prefosfatadas del componente. Las
 55 soluciones de limpieza ácidas corroen las superficies de cinc prefosfatadas del componente y generan así defectos de recubrimiento, los cuales se deben subsanar adicionalmente en las siguientes etapas del procedimiento según la invención para una protección óptima frente a la corrosión. No obstante, por consiguiente en el caso de una limpieza ácida se aumenta la no homogeneidad de las superficies fosfatadas del componente. Habitualmente la limpieza se lleva a cabo con temperatura elevada, preferentemente con temperaturas por encima de 40 °C y un valor de pH no menor de 8, de manera especialmente preferida no menor de 9.
 60

El pretratamiento de activación en la etapa del procedimiento (B) se realiza con un valor de pH no menor de 4, siendo no obstante el valor de pH no mayor de 5,5, y en particular preferiblemente no mayor de 5. Si se activa en una dispersión cuyo valor de pH queda por debajo de 4, entonces se corroen de forma creciente las superficies de cinc prefosfatadas del componente y las partículas de fosfato de cinc dispersadas que provocan la activación de las superficies metálicas del componente comienzan a disolverse completamente en la fase acuosa, de modo que tanto se malogran las zonas ya protegidas frente a la corrosión del componente, como también se vuelve inefectiva la activación misma. A la inversa se ha podido mostrar que las soluciones de activación, cuyos valores de pH se sitúan por encima de 6, provocan directamente una fosfatación semejante del componente en la etapa (C), que tiene como consecuencia un barnizado electroforético por inmersión no homogéneo y con valor de pH creciente un aumento claro de las zonas superficiales con un aspecto irregular ("mapeado"). Los resultados óptimos respecto a un barnizado electroforético por inmersión uniforme sobre toda la superficie del componente y por consiguiente evitar casi completamente el "mapeado" se consiguen en el rango de pH especialmente preferido de 4 a 5.

En la etapa (B) se trata preferentemente de dispersiones de fosfatos insolubles de metales de cinc, hierro, manganeso, níquel, cobalto, calcio, magnesio y/o aluminio, preferentemente cinc y/o hierro y de manera especialmente preferida cinc.

Fosfato insoluble en el sentido de la presente invención es la parte de una sal de fosfato necesaria para la preparación de la dispersión acuosa, que no se disuelve en la fase acuosa con el valor de pH de la dispersión ácida según la invención. Básicamente en las dispersiones ácidas según la invención en la etapa (B) están en equilibrio químico los componentes ionógenos disueltos de la sal de fosfato con su componente particulado insoluble, se habla del fosfato insoluble. En las dispersiones acuosas ácidas se trata así siempre de soluciones saturadas de las sales de fosfato utilizadas elegidas de fosfatos de cinc, hierro, manganeso, níquel, cobalto, calcio y/o aluminio. El fosfato insoluble tiene en las dispersiones saturadas semejantes según la invención un diámetro de al menos 0,05 μm .

La dispersión acuosa ácida en la etapa (B) contiene preferentemente el fosfato insoluble con un diámetro de partícula medio de no más de 5 μm , de manera especialmente preferida de 2 μm . El diámetro de partícula medio en la dispersión acuosa ácida se determina con métodos de dispersión de la luz, de modo que junto a la partícula individual también se detectan aglomerados de partículas individuales. El diámetro de partícula se refiere por consiguiente según la invención tanto a partículas de fosfato discretas como también a sus aglomerados.

En este caso se muestra en particular que una activación de las superficies metálicas del componente en la etapa (B) para una fosfatación siguiente en la etapa (C) se realiza entonces de forma efectiva, es decir, bajo configuración de capas de fosfato de cinc cerradas y cristalinas finas, cuando el contenido de fosfatos insolubles en la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) con un diámetro de partícula de no más de 5 μm es de al menos 0,1 g/l referido a PO_4 . Las partículas o aglomerados mayores que contienen fosfato insoluble apenas provocan una activación suficiente de las superficies metálicas para la fosfatación de cinc siguiente. No obstante, una buena activación es decisiva, junto al mantenimiento de un valor de pH de no menos de 4, para impedir el "mapeado" en el barnizado electroforético por inmersión final en la etapa (D) del procedimiento según la invención. Consecuentemente es válido mantener esta fracción mínima preferida de fosfato insoluble con un diámetro de partícula de no más de 5 μm en la dispersión acuosa ácida durante la etapa (B). A la inversa se muestra que las fracciones muy elevadas de fosfato insoluble por encima de 20 g/l no provocan ni una mejora posterior respecto a la activación, ni tampoco impiden ampliamente la aparición de "mapeado" durante el barnizado electroforético por inmersión en la etapa (D).

La adición de fosfatos solubles en agua en la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) tiene un efecto positivo adicional en la supresión del "mapeado" y por ello es igualmente preferida.

En particular el contenido de fosfatos solubles en agua referido a la cantidad total de PO_4 disuelto no es menor de 1 g/l, referentemente no menor de 2 g/l, de manera especialmente preferida no menor de 4 g/l. En el caso de este contenido preferido de fosfato soluble, el "mapeado" se suprime completamente en el barnizado electroforético por inmersión siguiente del componente fosfatado. Por debajo de un contenido de fosfato soluble de 1 g/l no se observa por el contrario ninguna influencia significativa en el "mapeado" por la presencia de los fosfatos solubles. Contenidos muy elevados de fosfatos solubles en agua de más de 100 g/l pueden conducir, en particular en el caso de contenidos bajos de fosfatos insolubles, a que por un lado las partículas de fosfato de la dispersión "maduren" debido al desplazamiento del equilibrio de la saturación y su tamaño de partícula medio se desplace hacia valores más elevados y, por otro lado, la dispersión se vuelva en conjunto más inestable debido a la elevada intensidad de iones presente. Por ello se deben evitar por ello preferentemente contenidos elevados semejantes de fosfatos solubles en agua.

Según la invención como fosfato soluble en agua es válida la fracción total de los fosfatos disueltos en la dispersión acuosa ácida referidos al PO_4 . El ajuste del contenido de fosfatos solubles en agua se realiza preferentemente a través de sales de fosfato semejantes, que se disuelven completamente en una dispersión acuosa ácida del procedimiento según la invención y en este caso se disocian en sus componentes ionógenos.

Las sales alcalinas y de amonio del ácido fosfórico y/o el mismo ácido fosfórico han demostrado ser especialmente apropiadas para ello.

El ajuste de un contenido de fosfatos solubles se puede realizar, partiendo de una dispersión acuosa de fosfato insoluble, también a través de la adición de ácidos con un valor pK_s de menos de 5 para la determinación del valor de pH según la invención de la dispersión acuosa ácida. En este caso una parte del fosfato particulado insoluble se disuelve. Una desventaja de este método para el ajuste del contenido de fosfato soluble consiste en la modificación irreversible de la distribución de tamaños de partículas, dado que se disuelve particularmente la fracción de escala especialmente baja de partículas de fosfato. En la práctica es preferida por ello la adición de soluciones amortiguadas de fosfato para el ajuste del contenido de fosfato soluble y del valor de pH según la invención.

La determinación de las fracciones de fosfatos solubles en agua y fosfato insoluble en la dispersión acuosa ácida según la etapa (B) del procedimiento según la invención se puede realizar a través del método de la ultrafiltración. Para ello en primer lugar se sacan dos volúmenes idénticamente grandes de la dispersión. En el primer volumen se determina analíticamente la fracción de los fosfatos solubles referido al PO_4 en el filtrado de la ultrafiltración con un límite de exclusión de polos de $0,05 \mu m$, mientras que en el segundo volumen se determina el contenido total de fosfato disuelto referido al PO_4 . La diferencia de los contenidos de fosfato en los dos volúmenes idénticos da entonces la fracción de fosfato insoluble referido al PO_4 en la dispersión acuosa ácida.

La estabilidad de la dispersión acuosa ácida según la etapa (B) del procedimiento según la invención se puede aumentar por una fracción adicional de óxidos particulados insolubles, de modo que es preferible su adición en una forma de realización especial del procedimiento subyacente.

La estabilidad de la dispersión ácida se puede ampliar por la fracción adicional de los óxidos particulados en tiempos de permanencia de varios meses, sin que la aglomeración progrese hasta que tenga lugar una sedimentación de los fosfatos insolubles. Los óxidos particulados insolubles están seleccionados en este caso preferentemente de uno o varios óxidos de silicio, hierro, zirconio y/o titanio. Óxidos semejantes son suficientemente estables a ácidos y por consiguiente pueden desarrollar su efecto estabilizante en la dispersión acuosa ácida como componentes particulados.

La fracción de óxidos particulados necesaria para una estabilización adicional de la dispersión acuosa ácida frente a la aglomeración se sitúa preferentemente en al menos 1 ppm, de manera especialmente preferida en al menos 10 ppm, no produciendo otro uso los contenidos por encima de 500 ppm en las dispersiones ácidas con la fracción preferida de fosfatos insolubles.

Es ventajoso para una estabilización óptima de los fosfatos insolubles cuando los óxidos particulados presentan un diámetro de partículas de no más de $0,5 \mu m$, en particular no más de $0,1 \mu m$. En este caso es válido que el tamaño de partícula medio de los fosfatos insolubles es preferentemente al menos mayor que aquel de los óxidos particulados. El diámetro de partícula medio de los óxidos particulados se puede medir en ausencia de los fosfatos insolubles en una solución acuosa con un valor de pH según la invención mediante métodos de dispersión de la luz. En dispersiones ácidas acuosas que contienen adicionalmente óxido particulado insoluble se pueden acumular las partículas de óxido en las partículas de fosfato. No obstante, estos aglomerados que se componen tanto de partículas de fosfato como también de óxido pierden primeramente entonces su efecto de activación para la fosfatación que sigue a la etapa (B), cuando estos aglomerados poseen un tamaño claramente por encima de $5 \mu m$. Por ello los aglomerados de partículas de fosfato y óxido también son válidos según la invención como fosfato insoluble, cuyo contenido con un tamaño de partícula por debajo de $5 \mu m$ es preferentemente de al menos $0,1 g/l$ referido al PO_4 .

En la etapa (C) se pueden usar los baños de fosfatación conocidos por el especialista para el tratamiento de conversión de fosfatación, de forma prevista son apropiados para la separación de una capa de fosfato de cinc cristalina al menos sobre las superficies de hierro y cinc descubiertas. A las superficies de hierro pertenecen según la invención las superficies de acero, mientras que a las superficies de cinc también pertenecen junto a las superficies de acero galvanizadas también las superficies del acero galvanizado de aleación y aleaciones de cinc.

Preferentemente se deben usar soluciones de fosfatación tales que se puedan aplicar por pulverización o inmersión y que contengan $0,2$ a $3 g/l$ de iones de cinc y 3 a $50 g/l$ de iones de fosfato, siendo la relación de peso de iones de fosfato respecto a iones de cinc de al menos $3,7$, así como uno o varios aceleradores seleccionados de

- 0,3 a $4 g/l$ de iones clorato,
- $0,01$ a $0,2 g/l$ de iones nitrito,
- $0,05$ a $2 g/l$ de iones m-nitrobenzolsulfonato,
- $0,05$ a $2 g/l$ de iones de m-nitrobenceno,
- $0,05$ a $2 g/l$ de p-nitrofenol,
- $0,005$ a $0,15 g/l$ de peróxido de hidrógeno en forma libre o ligada,
- $0,1$ a $10 g/l$ de hidroxilamina en forma libre o ligada,
- $0,1$ a $10 g/l$ de un azúcar reductor,

0,05 a 4 g/l de un n-óxido orgánico, preferentemente n-metilmorfolina,
0,05 a 5 g/l de un nitrocompuesto orgánico seleccionado de nitroguanidina, nitroarginina y ésteres metílicos, etílicos o propílicos de los mismos y de diacetato de nitrofurfurilideno.

5 Para el barnizado electroforético por inmersión en la etapa (D) se pueden aplicar los barnices por inmersión conocidas en detalle por el especialista.

10 Eventualmente entre las etapas del procedimiento (C) y (D) está intercalado un tratamiento posterior de pasivación que subsana los defectos en la fosfatación y por otro lado se puede usar en particular cuando en la etapa (C) no se realiza una fosfatación cerrada homogénea de las superficies de aluminio del componente con un peso de la capa de al menos 0,5 g/m² de fosfato de cinc.

15 El tratamiento posterior de pasivación después de la fosfatación en la etapa (C) y antes del barnizado electroforético por inmersión en la etapa (D) se realiza de manera preferida mediante un compuesto ácido que contiene complejos fluorados de los metales Zr y/o Ti, situándose la fracción de complejos fluorados referido a los elementos Zr y/o Ti de manera especialmente preferida en el rango de 50-1000 ppm.

20 En otro aspecto de la presente invención se comprende el uso de un componente metálico, que se ha tratado conforme al procedimiento según la invención para evitar el "mapeado", en un procedimiento para la aplicación de un sistema multicapa, preferentemente compuesto de barnices orgánicos, en el acabado superficial industrial.

Además, se usan componentes metálicos tratados según la presente invención en el sector de la construcción y dominio de la arquitectura, así como para la fabricación de carrocerías en la manufactura automovilística y la fabricación de "productos de línea blanca" y carcasas electrónicas.

25 **Ejemplo de realización:**

Una secuencia típica del procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de componentes metálicos según el tipo de la presente invención se compone de las siguientes etapas de procedimiento.

30 Procedimiento A:

1) Desengrasado en Ridoline 1565® (Empresa Henkel AG & Co. KGaA) en el procedimiento por inmersión

35	Preparación:	3,0 % Ridoline® 1565 A y 0,3 % Ridosol® 1270 en agua corriente
	Valor de pH:	10,8
	Temperatura:	56 – 57 °C
	Duración:	5 – 6 min

40 2) Enjuague con agua desionizada

	Temperatura:	Temperatura ambiente
	Duración:	1 – 2 min

45 3) Activación con dispersión acuosa ácida en el procedimiento por inmersión

45	Preparación:	0,14 g/l de fosfato insoluble medido como PO ₄ 4,9 g/l de fosfato soluble medido como PO ₄ elaborado por adición de una solución de H ₃ PO ₄ al 27,4 % y NaOH al 10,4 % en agua desionizada (pH 2,9) formando una dispersión de 0,6 g/l Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O en agua desionizada hasta que se ajusta un valor de pH de 4,3.
50	Temperatura:	Temperatura ambiente
	Duración:	30 s

55 4) Fosfatación con Granodine® (Empresa Henkel AG & KGaA) en el procedimiento de pulverización

55	Preparación:	Granodine® 958 A + Toner® C 16 + Toner® 338
	Ácido libre:	1,6 puntos con pH 3,6
	Ácido total:	22,0 – 23,0 puntos con pH 8,5
	Zn ²⁺ :	1,1 g/l
60	Fluoruro libre:	120 – 145 mg/l
	Acelerador:	1,8 – 2,0 puntos de gases
	Presión de pulverización:	0,7 bares
	Temperatura:	51 °C
65	Duración:	3 min

5) Enjuague con agua desionizada

Temperatura: Temperatura ambiente
Duración: 30 s

5

6) Secado con aire comprimido

7) Recubrimiento con barniz por inmersión catódica, CathoGuard® 500 (Empresa BASF AG) y secado del barniz a 175 °C durante 25 min en el horno.

10

Procedimiento B:

Como ejemplo comparativo se recurre a una solución de activación habitual (Fixodine® 158 X, empresa Henkel AG & Co. KGaA), que presenta una dispersión de $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (diámetro de partícula medio 2,0-2,2 medido con Malvern Zetasizer tipo DTS 5100) con una fracción de fosfato de cinc de 0,15 g/l referido al PO_4 , estando predeterminada la fracción de fosfatos solubles a través del producto de solubilidad del fosfato de cinc y existiendo un valor de pH de 8,5.

15

Para la simulación del “prerociado” en la zona de fosfatación durante la fabricación de carrocerías se han aplicado algunas gotas de solución de fosfatación mediante pulverización después de la activación sobre chapas de acero galvanizadas prefosfatadas (ZE, prefosfatadas) y se fosfatan después de aprox. 20 s un tiempo de acción en el procedimiento de pulverización.

20

A partir de la tabla 1 es aparente que la activación con una dispersión acuosa ácida que contiene fosfato soluble e insoluble en el procedimiento (A) según la invención es capaz de suprimir la aparición de efectos de “mapeado”.

25

Tabla 1
Aparición de “mapeado” sobre chapas ZE prefosfatadas tratadas térmicamente en función del procedimiento correspondiente para el pretratamiento de activación

Chapa	Procedimiento	Peso de la capa* en g/m ²	Mapeado [#]
Acero (CRS)	A	1,4	-
	B	1,7	-
ZE, prefosfatada	A	1,5-1,7	Sin lágrimas / marcas
	B	1,5-1,7	Lágrimas / marcas claramente reconocibles

* Peso de la capa de la fosfatación de cinc

“Mapeado” en forma de diferencias ópticas (“lágrimas”) y no homogeneidades en el barnizado por inmersión siguiente (“mapeado plástico”)

Además, se muestra que el espesor de capa de barniz por inmersión (CathoGuard®) en los puntos en los que aparece el “mapeado” resulta menor que en las zonas restantes. En secciones transversales que se han elaborado mediante el microtomo, en las chapas ZE prefosfatadas, que se han tratado según el procedimiento (B) y en las que se acumulan en consecuencia marcas en forma de lágrimas, se ha podido determinar el espesor de capa después de 5 mediciones en la zona de las lágrimas de 20,6 µm, mientras que aquel se situó fuera de las marcas en 24,7 µm. Para la determinación del espesor de capa se han medido las secciones transversales de microtomos por microscopía electrónica de barrido.

30

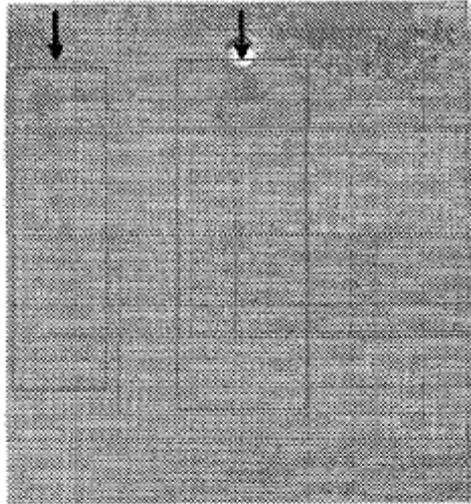
35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de componentes metálicos, en el que el componente metálico, que se compone al menos parcialmente de superficies de cinc, en el que las superficies del componente que se componen de cinc presentan parcialmente una capa de fosfato de cinc cristalina, se ha tratado térmicamente a una temperatura de al menos 100 °C, caracterizado porque el componente tratado térmicamente a continuación recorre sucesivamente las siguientes etapas del procedimiento:
- 10 (A) si procede la limpieza y desengrasado del componente,
 (B) pretratamiento de activación del componente con una dispersión acuosa ácida, que contiene fosfatos insolubles, no siendo el valor de pH de la dispersión menor de 4 y no mayor de 5,5,
 (C) tratamiento de conversión de fosfatación del componente activado, de modo que al menos sobre todas las superficies de hierro y cinc del componente existe respectivamente una capa de fosfato de cinc cristalina con un peso de la capa de no menos de 0,5 g/m², y
 15 (D) barnizado electroforético por inmersión del componente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente metálico se compone de elementos constructivos ensamblados, que poseen parcialmente superficies de cinc que presentan revestimientos de capa cristalinos de fosfato de cinc, habiéndose tratado térmicamente estos elementos constructivos a una temperatura de al menos 100 °C, preferentemente de al menos 150 °C.
- 25 3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la limpieza del componente se realiza en la etapa (A) con una solución alcalina, cuyo valor de pH no es menor de 8, preferentemente no menor de 9.
- 30 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor de pH de la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) no es mayor de 5.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los fosfatos insolubles en la etapa (B) están seleccionados de fosfatos de los metales cinc, hierro, manganeso, níquel, cobalto, calcio, magnesio y/o aluminio, preferentemente cinc y/o hierro y de manera especialmente preferida cinc.
- 35 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diámetro de partícula medio de los fosfatos insolubles en la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) no es mayor de 5 µm, preferentemente no mayor de 2 µm.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el contenido de fosfatos insolubles en la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) con un diámetro de partícula de no más de 5 µm es de al menos 0,1 g/l referido al PO₄.
- 40 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) contiene adicionalmente fosfatos solubles en agua.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el contenido de fosfatos solubles en agua referido a la cantidad total de PO₄ disuelto no es menor de 1 g/l, preferentemente no menor de 2 g/l y de manera especialmente preferida no menor de 4 g/l.
- 45 10. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque como fosfatos solubles en agua están contenidas las sales alcalinas y de amonio del ácido fosfórico y/o ácido fosfórico.
- 50 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión acuosa ácida en la etapa (B) contiene adicionalmente óxidos particulados insolubles.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los óxidos particulados insolubles están seleccionados de uno o varios óxidos de silicio, hierro, circonio y/o titanio.
- 55 13. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque el contenido de óxido particulado insoluble es de al menos 1 ppm, preferentemente de al menos 10 ppm y no sobrepasa un contenido de 500 ppm.
- 60 14. Uso de un componente metálico que se ha tratado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en un procedimiento para la aplicación de un sistema multicapa en el acabado superficial industrial.
- 65 15. Uso de un componente metálico que se ha tratado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, para la fabricación de productos de línea blanca, carcasas electrónicas, así como para la fabricación de carrocerías en la manufactura automovilística y su uso en el sector de la construcción y ámbito de la arquitectura.

Fig. 1:
Documentación del "mapeado" sobre chapas de cinc prefosfatadas tratadas térmicamente a) tras la fosfatación después de la activación con Fixodine® y b) tras barnizado electroforético por inmersión siguiente con CathoGuard® 500 (Empresa BASF AG).

a)



b)

