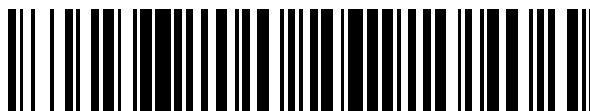


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 138**

51 Int. Cl.:

C23C 22/00 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11730611 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2588646**

54 Título: **Procedimiento para el fosfatado selectivo de una construcción de metal compuesta**

30 Prioridad:

30.06.2010 DE 102010030697

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

13.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
HAMACHER, MATTHIAS;
BALZER, MARC y
POPP, ROLAND**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 556 138 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 para el fosfatado selectivo de una construcción de metal compuesta

5 La presente invención se refiere al tratamiento anticorrosivo de construcciones de metal compuestas que contienen superficies metálicas de aluminio, cinc y opcionalmente hierro en un procedimiento de varias etapas. El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita el fosfatado de cinc selectivo de las superficies de cinc y hierro de la construcción de metal compuesta sin que se depositen cantidades significativas de fosfato de cinc sobre las superficies de aluminio. De esta manera, la superficie de aluminio está a disposición, en un paso de procedimiento
10 siguiente, para la pasivación con soluciones de tratamiento ácidas convencionales que generan una capa de conversión fina y homogénea que protege frente a la corrosión. En el procedimiento de acuerdo con la invención se impide, por una parte, la formación de ésteres de cristal de fosfato sobre las superficies de aluminio y, por otra, la formación de manchas sobre superficies de cinc. Por consiguiente, la presente invención se refiere también a una solución de fosfatado de cinc que contiene compuestos inorgánicos solubles en agua de silicio en una cantidad
15 suficiente para la supresión de la formación de manchas que, sin embargo, no sobrepasa ningún valor por el que el fosfatado de cinc pierda su selectividad para las superficies de cinc y hierro de la construcción de metal compuesta.

En el ámbito especialmente relevante de la fabricación automovilística para la presente invención se emplean cada vez más distintos materiales de trabajo metálicos y se unen en estructuras compuestas. A este respecto, en la construcción de carrocerías se usan, al igual que antes, en su mayoría diferentes aceros por sus propiedades de material específicas, pero también, progresivamente, metales ligeros como aluminio, que son especialmente importantes para una considerable reducción de peso de toda la carrocería. Para considerar este desarrollo, es válido desarrollar nuevos conceptos para la protección de la carrocería o perfeccionar procedimientos y composiciones existentes para el tratamiento anticorrosivo de la carrocería en bruto. Por eso, existe una necesidad de procedimientos de pretratamiento mejorados de componentes complejos tales como, por ejemplo, carrocerías de automóviles que contienen tanto partes de aluminio como de acero y opcionalmente de acero galvanizado. Como resultado de todo el pretratamiento, debe generarse sobre todas las superficies metálicas que surjan una capa de conversión o una capa de pasivación que sirva como base de barniz anticorrosivo, especialmente antes de un barnizado por electroinmersión catódico.
20

La solicitud publicada de patente alemana DE 19735314 propone un procedimiento de dos etapas en el que, en primer lugar, se realiza un fosfatado selectivo de las superficies de acero y de acero galvanizado de una carrocería que presenta asimismo superficies de aluminio y, a continuación, un tratamiento de la carrocería con una solución de pasivación para el tratamiento anticorrosivo de las partes de aluminio de la carrocería. De acuerdo con la enseñanza ahí desvelada, el fosfatado selectivo se consigue por que se reduce el efecto de decapado de la solución de fosfatado. Para ello, el documento DE 19735314 enseña soluciones de fosfatado con un contenido de fluoruro libre de menos de 100 ppm, formándose la fuente del fluoruro libre exclusivamente por fluoruros complejos solubles en agua, especialmente por hexafluorosilicatos a una concentración de 1-6 g/l.
30

En el estado de la técnica se conocen otros procedimientos de pretratamiento de dos etapas que siguen asimismo el concepto del desprendimiento de una capa de fosfato cristalina sobre las superficies de acero y opcionalmente de acero galvanizado y galvanizado aleado en el primer paso y la pasivación de las superficies de aluminio en otro paso siguiente. Estos procedimientos están desvelados en los documentos WO 99/12661 y WO 02/066702. En principio, los procedimientos ahí desvelados se llevan a cabo de tal manera que, en un primer paso, se realiza un fosfatado selectivo de las superficies de acero o de acero galvanizado, que se conserva también durante la pasivación posterior en un segundo paso de procedimiento, mientras que sobre las superficies de aluminio no se forma ningún cristal de fosfato. El fosfatado selectivo de las superficies de acero y de acero galvanizado se consigue por una limitación que depende de la temperatura del porcentaje de iones fluoruro libres en las soluciones de fosfatado, cuyos contenidos de ácido libre están ajustados en un intervalo de 0 a 2,5 puntos.
40

En la solicitud internacional WO 2008/055726 está desvelado un procedimiento de al menos una etapa para el fosfatado selectivo de superficies de acero y de acero galvanizado de una construcción compuesta que comprende partes de aluminio. Este documento de publicación enseña soluciones de fosfatado que contienen compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos zirconio y titanio, cuya presencia impide eficazmente el fosfatado de las superficies de aluminio.
45

A partir de este estado de la técnica, es necesario perfeccionar el fosfatado selectivo de acero y acero galvanizado en el tratamiento anticorrosivo de componentes metálicos, que presentan superficies de aluminio, compuestos por construcción mixta, de tal forma que se obtenga una mejora de la economía del procedimiento durante el fosfatado por un control dirigido de los parámetros del baño que controlan la selectividad. Esto incluye, con respecto a la calidad del tratamiento anticorrosivo de construcciones de metal compuestas, especialmente la prevención de la formación de ésteres de cristal de fosfato sobre las superficies de aluminio y la prevención de la formación de manchas sobre las superficies de acero galvanizado.
50

Por ésteres de cristal de fosfato, el experto entiende el desprendimiento ocasional y limitado localmente de cristales de fosfato sobre superficies metálicas (en este caso, superficies de aluminio). Los "ésteres de cristal" de este tipo se
55

incluyen por una imprimación de barniz siguiente y representan heterogeneidades en el recubrimiento que pueden interferir tanto en la impresión óptica uniforme de las superficies barnizadas como provocar daños de barniz puntuales.

5 Por formación de manchas, el experto entiende, en el fosfatado, el fenómeno del desprendimiento local de fosfato de cinc blanco y amorfo en una capa de fosfato por lo demás cristalina sobre las superficies de cinc tratadas o sobre las superficies de acero galvanizado o galvanizado aleado tratadas. A este respecto, la formación de manchas se provoca por una tasa de decapado del sustrato aumentada localmente. Defectos puntuales de este tipo en el fosfatado pueden ser el punto de partida para la delaminación corrosiva de sistemas de barnizado orgánicos posteriormente aplicados, de manera que se debe evitar en gran parte la aparición de manchas en la práctica.

Este objetivo anteriormente descrito se resuelve, de acuerdo con la invención, por un procedimiento para el pretratamiento químico de una construcción de metal compuesta que contiene al menos una parte de aluminio así como al menos una parte de cinc así como opcionalmente otra parte de hierro, que

(I) en un primer paso comprende el tratamiento de la construcción de metal compuesta con una solución de fosfatado de cinc, que provoca sobre las partes de cinc y hierro la formación de una capa de fosfato de cinc cristalina que cubre totalmente la superficie con un peso de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 5 g/m², pero no genera ninguna capa de fosfato de cinc con un peso de recubrimiento de al menos 0,5 g/m² sobre las partes de aluminio y, a continuación, con o sin paso intermedio de enjuague con agua,

(II) en un segundo paso comprende la aplicación de una solución de tratamiento ácida que presenta un valor de pH en el intervalo de 3,5 a 5,5 sobre la construcción de metal compuesta, desprendiendo la solución de tratamiento ácida sobre las partes de cinc y hierro no más del 50 % del fosfato de cinc cristalino, pero formando una capa de conversión pasivante sobre las partes de aluminio, que no representa ninguna capa de fosfato cristalina que cubre totalmente la superficie con un peso de capa de al menos 0,5 g/m²,

presentando la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) una temperatura en el intervalo de 20 a 65 °C y conteniendo una cantidad de fluoruros libres (medidos en g/l) que es de al menos 0,005 g/l, pero no mayor que el cociente del número 8 y estando la temperatura de solución en °C (8/T),

estando contenidos en la solución de fosfatado de cinc al menos 0,025 g/l, pero menos de 1 g/l de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua calculados como SiF₆ y no siendo el producto (Si/mM)·(F/mM) de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por la puntuación del ácido libre mayor de 4,5,

siendo la puntuación del ácido libre en la solución de fosfatado de cinc de al menos 0,4 puntos, pero no sobrepasando un valor de 3,0 puntos.

De acuerdo con la invención, por el material aluminio también se entienden sus aleaciones. Simultáneamente, el material cinc también comprende, de acuerdo con la invención, acero galvanizado y acero galvanizado aleado, mientras que por la mención de hierro también están incluidas aleaciones de hierro, especialmente acero. Las aleaciones de los materiales anteriormente mencionados presentan un porcentaje de átomos extraños de menos del 50 % en átomos.

El requisito de que no debe formarse ninguna capa de fosfato de cinc sobre las partes de aluminio en el paso de tratamiento (I) debe entenderse como que ahí no surge ninguna capa compacta y sellada cristalina. Esta condición está cumplida al menos cuando la cantidad respecto a la superficie de fosfato de cinc depositado sobre las partes de aluminio es menor que 0,5 g/m². Por partes de aluminio se entienden, en el contexto de la presente invención, chapas y componentes de aluminio y/o aleaciones de aluminio.

La formación de una capa de fosfato de cinc compacta y cristalina sobre las superficies de acero, acero galvanizado y/o acero galvanizado aleado es, en cambio, absolutamente necesaria y característica para el procedimiento de acuerdo con la invención. Para ello, se depositan sobre estas superficies de la construcción de metal compuesta en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención capas de fosfato de cinc con un peso de recubrimiento respecto a la superficie de preferentemente al menos 1,0 g/m², más preferentemente de al menos 2,0 g/m², pero preferentemente de no más de 4,0 g/m².

El revestimiento de capa de fosfato de cinc se determina para todas las superficies de la construcción de metal compuesta con ayuda de pesada por diferencia gravimétrica sobre chapas de ensayo de los distintos materiales metálicos de la respectiva construcción de metal compuesta. A este respecto, se ponen en contacto chapas de acero inmediatamente después de un paso (I) durante 15 minutos con una solución acuosa al 5 % de CrO₃ a una temperatura de 70 °C y de esta manera se liberan de la capa de fosfato de cinc. De forma análoga, para la determinación del revestimiento de capa de fosfato de cinc sobre chapas de acero galvanizadas o galvanizadas aleadas, se pone en contacto una chapa de ensayo correspondiente inmediatamente después de un paso (I) durante 5 minutos con una solución acuosa al 5 % de CrO₃ a una temperatura de 25 °C y de esta manera se libera de la capa de fosfato de cinc. En cambio, se ponen en contacto chapas de aluminio inmediatamente después de un paso (I) durante 15 minutos con una solución acuosa al 65 % de HNO₃ a una temperatura de 25 °C y correspondientemente se liberan de los porcentajes de fosfato de cinc. La diferencia del peso de las chapas

metálicas secas después de este respectivo tratamiento con el peso de la misma chapa metálica no tratada seca inmediatamente antes del paso (I) corresponde al revestimiento de capa de fosfato de cinc de acuerdo con esta invención.

- 5 El requisito de acuerdo con la invención de que en el paso (II) no se disuelve más del 50 % de la capa de fosfato de cinc cristalina sobre las superficies de acero y acero galvanizado y/o acero galvanizado aleado puede comprenderse
 10 asimismo mediante chapas de ensayo de los diferentes materiales metálicos de la respectiva construcción de metal compuesta. Para ello, las chapas de ensayo fosfatadas de acero, acero galvanizado o acero galvanizado aleado de acuerdo con el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención se secan por soplado con aire comprimido
 15 después de un paso de enjuague con agua desionizada y, a continuación, se pesan. La misma chapa de ensayo se pone en contacto ahora, de acuerdo con el paso (II) del procedimiento de acuerdo con la invención, con la solución de tratamiento ácida, después se enjuaga con agua desionizada, se seca por soplado con aire comprimido y, a continuación, se vuelve a pesar. El fosfatado de cinc de la misma chapa de ensayo se elimina completamente luego con una solución al 5 % de CrO_3 como se ha descrito anteriormente y la chapa de ensayo seca se pesa una vez más. Por las diferencias de pesada de la chapa de ensayo se determina ahora la pérdida porcentual de capa de fosfato en el paso (II) del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 El ácido libre de la solución de fosfatado de cinc en puntos se determina en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención al diluir 10 ml de volumen de muestra de la solución de fosfatado en 50 ml y al titularse con sosa cáustica 0,1 N hasta un valor de pH de 3,6. El consumo de ml de sosa cáustica señala la puntuación de ácido libre.

25 La concentración de fluoruro libre en la solución de fosfatado de cinc se determina en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante un procedimiento potenciométrico. A este respecto, se toma un volumen de muestra de la solución de fosfatado de cinc y se determina la actividad de los iones fluoruro libres con cualquier electrodo de combinación potenciométrico comercial selectivo para fluoruro después de la calibración del electrodo de combinación mediante soluciones tampón que contienen fluoruro sin tamponación de pH. Tanto la calibración del electrodo de combinación como la medición del fluoruro libre se efectúan a una temperatura de 20 °C.

30 El sobrepasado de la concentración de fluoruro libre de acuerdo con la invención fijada por el cociente 8/T en g/l origina el desprendimiento de una capa de fosfato de cinc cristalina que cubre totalmente la superficie sobre las superficies de aluminio. No obstante, tal formación de capa no es deseable por las propiedades de recubrimiento específicas de sustrato de un fosfatado de cinc y, por eso, no es de acuerdo con la invención. Sin embargo, es necesaria una cierta cantidad mínima de fluoruro libre para asegurar una cinética de desprendimiento suficiente para la capa de fosfato de cinc sobre las superficies de hierro y cinc de la construcción de metal compuesta, puesto que
 35 especialmente por el tratamiento simultáneo de las superficies de aluminio de la construcción de metal compuesta llegan cationes de aluminio a la solución de fosfatado de cinc que inhiben a su vez de forma no compleja el fosfatado de cinc.

40 La adición de acuerdo con la invención de compuestos inorgánicos solubles en agua que contienen silicio provoca la supresión de la formación de manchas sobre las superficies de cinc, debiendo estar contenidos, para ello, al menos 0,025 g/l de estos compuestos calculados como SiF_6 en el baño de fosfatado, pero pudiendo estar contenidos solo menos de 1 g/l, preferentemente solo menos de 0,9 g/l. El límite superior está condicionado, por una parte, por la rentabilidad del procedimiento y, por otra, por que el control de proceso se dificulta considerablemente por las elevadas concentraciones de este tipo de compuestos inorgánicos solubles en agua que contienen silicio, puesto que la formación de ésteres de cristal de fosfato sobre las superficies de aluminio puede contenerse ya solo de manera insuficiente por un aumento del contenido de ácido libre. Los ésteres de cristal pueden representar, a su vez, defectos de superficie locales, que son puntos de partida para la delaminación corrosiva del barnizado por inmersión posteriormente aplicado. Además, los ésteres de cristal de este tipo causan, tras la estructura de barnizado completada, elevaciones puntuales que deben siempre volver a pulirse para un barnizado ópticamente uniforme
 50 deseado por el cliente de la construcción de metal compuesta, por ejemplo, de una carrocería de automóvil.

De manera sorprendente, se comprobó que, para una supresión eficaz de la formación de una capa de fosfato de cinc cristalina y de ésteres de cristal de fosfato de cinc sobre las superficies de aluminio, la proporción del producto de iones de la concentración de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y fluoruro libre con respecto a la puntuación del ácido libre en la solución fosfatada como parámetro crítico es determinante para el éxito del procedimiento de acuerdo con la invención. Si se sobrepasa este cociente, se realiza ya la formación al menos de diferentes ésteres de cristal de fosfato de cinc sobre las superficies de aluminio. En otra superación de este parámetro crítico, se revisten las superficies de aluminio en el procedimiento de acuerdo con la invención de una capa de fosfato de cinc cristalina que cubre totalmente la superficie. Hay que evitar absolutamente los dos
 55 escenarios para un pretratamiento anticorrosivo eficaz. Por eso, se utilizan en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención soluciones de fosfatado de cinc cuyo producto $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$ de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por la puntuación del ácido libre no sobrepasa el valor 4,5, más preferentemente el valor 4,0. No obstante, en cualquier caso es suficiente el porcentaje de silicio de acuerdo con la invención en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua para el impedimento de la formación de manchas sobre las partes de cinc tratadas de acuerdo con la invención. En el procedimiento de acuerdo con la invención, son compuestos inorgánicos
 65

solubles en agua que contienen silicio preferentes fluorosilicatos, más preferentemente H_2SiF_6 , $(NH_4)_2SiF_6$, Li_2SiF_6 , Na_2SiF_6 y/o K_2SiF_6 . Los fluorosilicatos solubles en agua son aptos, además, como fuente de fluoruro libre y sirven, por eso, para la complejación de cationes de aluminio trivalentes incorporados a la solución de baño, de manera que se sigue garantizando el fosfatado sobre las superficies de acero así como acero galvanizado y/o galvanizado aleado. En el uso de fluorosilicatos en soluciones de fosfatado en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención, siempre hay que fijarse, evidentemente, en que el producto de iones de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y fluoruro libre en relación con la puntuación de ácido libre de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención no se sobrepase.

5
10
15
En el procedimiento de acuerdo con la invención en el paso (I) es preferente una solución de fosfatado de cinc con un contenido de ácido libre de más de 0,6 puntos, más preferentemente de al menos 1,0 puntos, pero preferentemente no más de 2,5 puntos, más preferentemente no más de 2,0 puntos. El cumplimiento de los intervalos preferentes para el ácido libre garantiza, por una parte, una cinética de desprendimiento suficiente de la capa de fosfato sobre las superficies metálicas seleccionadas y evita, por otra, un desgaste de decapado innecesario de iones de metal que, a su vez, requiere una vigilancia o acabado intensivo del baño de fosfatado para la prevención de la precipitación de lodos o la eliminación de los mismos durante el funcionamiento continuo del procedimiento de acuerdo con la invención.

20
Además, el contenido de ácido total en la solución de fosfatado en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención debería ser de al menos 10 puntos, preferentemente de al menos 15 puntos, pero no más de 50 puntos, preferentemente no más de 25 puntos.

25
En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) contiene en total no más de 5 ppm, más preferentemente en total no más de 1 ppm de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio.

30
35
40
45
50
Se conoce por el documento WO 2008/055726 que la presencia de compuestos solubles en agua de estos elementos en una etapa de fosfatado fue capaz de suprimir asimismo de manera efectiva la formación de capas de fosfato cristalinas en superficies de aluminio. No obstante, se ha demostrado que en presencia de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio especialmente en la aplicación de la solución de fosfatado en el procedimiento de pulverización resulta más frecuente un recubrimiento de conversión heterogéneo amorfo basado en zirconio y/o titanio sobre las partes de aluminio, que da como resultado en un barnizado orgánico posterior la aparición de "formación de mapas". Por "formación de mapas", el experto entiende en el barnizado por inmersión de componentes metálicos una impresión óptica con manchas del recubrimiento de barniz por un grosor de capa de barniz heterogéneo tras el secado al horno del barniz de inmersión. En consecuencia, se prescinde por completo, por eso, especialmente de la adición de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio en soluciones de fosfatado en el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, resulta necesario en la aplicación de soluciones de fosfatado que contienen compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio aumentar de manera correspondiente el porcentaje de fluoruro libre en el baño de fosfatado para evitar la inhibición de la formación de una capa de fosfato sobre superficies de hierro o acero del componente metálico. Sin embargo, tal aumento del porcentaje de fluoruro libre favorece la formación de ésteres de cristal de fosfato sobre las partes de aluminio y aumenta simultáneamente la tasa de decapado, de manera que la formación de lodo aumentada repercute de manera desfavorable en la rentabilidad del procedimiento. La presencia de los compuestos de zirconio y/o titanio solubles en agua en un procedimiento de acuerdo con la invención produce, por eso, o pesos de capa de fosfato de cinc menores en comparación sobre superficies de acero o superficies de aluminio sobre las cuales defectos locales en forma de ésteres de cristal de fosfato evitan una estructura de barniz homogénea y fomentan de manera potencial la delaminación de barniz corrosiva. Para un resultado de fosfatado óptimo de componentes metálicos que presentan, además de superficies de aluminio, también superficies de acero y acero galvanizado y/o galvanizado aleado, son preferentes, por eso, soluciones de fosfatado de cinc en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención que contienen no más de 5 ppm, más preferentemente en total no más de 1 ppm de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio y más preferentemente ningún compuesto soluble en agua de zirconio y/o titanio.

55
La solución de fosfatado de cinc contiene en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente al menos 0,3 g/l, más preferentemente al menos 0,8 g/l, pero preferentemente no más de 3 g/l, más preferentemente no más de 2 g/l de iones cinc. El porcentaje de iones fosfato en la solución de fosfatado es, a este respecto, preferentemente de al menos 5 g/l, pero preferentemente no es mayor de 50 g/l, más preferentemente no es mayor de 25 g/l.

60
La solución de fosfatado de cinc del procedimiento de acuerdo con la invención puede contener, junto a los iones cinc y los iones fosfato anteriormente mencionados, además al menos uno de los siguientes aceleradores:

- | | |
|----------------|---------------------------------|
| 0,3 a 4 g/l | de iones clorato, |
| 0,01 a 0,2 g/l | de iones nitrito, |
| 0,05 a 4 g/l | de nitroguanidina, |
| 0,05 a 4 g/l | de N-óxido de N-metilmorfolina, |

0,2 a 2 g/l	de iones m-nitrobenzenosulfonato,
0,05 a 2 g/l	de iones m-nitrobenzoato,
0,05 a 2 g/l	de p-nitrofenol,
1 a 150 mg/l	de peróxido de hidrógeno en forma libre o unida,
0,1 a 10 g/l	de hidroxilamina en forma libre o unida,
0,1 a 10 g/l	de azúcares reductores.

5 Los aceleradores de este tipo son corrientes en el estado de la técnica como componentes de baños de fosfatado y cumplen con el objetivo de "captadores de hidrógeno" al oxidar inmediatamente estos el hidrógeno que se produce por el ataque de ácido sobre la superficie metálica y, a este respecto, reducirse por sí mismos. La formación de una capa de fosfatado de cinc cristalina homogénea sobre las superficies de acero así como sobre las superficies de acero galvanizado y/o galvanizado aleado se facilita fundamentalmente por el acelerador que reduce la formación de hidrógeno gaseoso en la superficie metálica.

10 La protección frente a la corrosión y la adherencia del barniz de las capas de fosfatado de cinc cristalinas generadas con una composición acuosa de acuerdo con la invención se mejoran, de acuerdo con la experiencia, si además está contenido uno o varios de los siguientes cationes:

0,001 a 4 g/l	de manganeso(II),
0,001 a 4 g/l	de níquel(II),
0,001 a 4 g/l	de cobalto(II),
0,002 a 0,2 g/l	de cobre(II),
0,2 a 2,5 g/l	de magnesio(II),
0,2 a 2,5 g/l	de calcio(II),
0,01 a 0,5 g/l	de hierro(II),
0,2 a 1,5 g/l	de litio(I),
0,02 a 0,8 g/l	de tungsteno(VI).

15 Composiciones acuosas para el tratamiento de conversión que contienen, además de iones cinc, tanto iones manganeso como níquel, son conocidas por el experto como soluciones de fosfatado tricatiónicas en el ámbito del fosfatado y son muy adecuadas también en el contexto de la presente invención. También un porcentaje habitual como en el fosfatado de hasta 5 g/l, preferentemente de hasta 3 g/l de nitrato facilita la formación de una capa de fosfato compacta cristalina y homogénea sobre las superficies de acero, acero galvanizado y/o galvanizado aleado.

20 Además de los cationes anteriormente mencionados que se incluyen en la capa de fosfato o repercuten al menos de manera positiva en el crecimiento de cristales de la capa de fosfato, las soluciones de fosfatado en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención contienen, por regla general, también iones sodio, potasio y/o amonio que llegan por la agregación de los álcalis correspondientes para el ajuste del contenido de ácido libre a la solución de fosfatado.

25 En el paso (II) del procedimiento se realiza, por la puesta en contacto de la construcción de metal compuesta con la solución de tratamiento ácida, de acuerdo con la invención la formación de una capa de conversión sobre las superficies de aluminio, disolviéndose la capa de fosfato de cinc sobre las superficies de acero, superficies de acero galvanizado y/o acero galvanizado aleado durante la puesta en contacto con la solución de tratamiento no más del 30 50 %, preferentemente no más del 20 %, más preferentemente no más del 10 %. Como capa de conversión sobre aluminio son válidas, en el contexto de la presente invención, capas delgadas pasivantes inorgánicas o mezcla de inorgánica-orgánica que no son ninguna capa de fosfato cristalina compacta y, por eso, presentan una cantidad respecto a la superficie de menos de 0,5 g/m² de capa de fosfato determinada por pesada por diferencia tras la puesta en contacto de las superficies de aluminio con ácido nítrico al 65 % durante 15 minutos a 25 °C. Mientras que 35 el valor de pH de la solución de tratamiento ácida en el intervalo de 3,5 a 5,5 garantiza ya fundamentalmente que se disuelve no más del 50 % de la capa de fosfato de cinc sobre las superficies de acero, superficies de acero galvanizado y/o galvanizado aleado, se generan las correspondientes capas de conversión sobre las superficies de aluminio de la construcción de metal compuesta típicamente por soluciones de tratamiento ácidas sin cromo que contienen compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti, Hf, Si, V y Ce, preferentemente en una cantidad 40 total de al menos 10 ppm con respecto a los respectivos elementos. Resulta especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que la solución de tratamiento ácida en el paso (II) contiene en total de 10 a 1500 ppm de complejos fluorados de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio y, opcionalmente, hasta 100 ppm, opcionalmente, de manera preferente, al menos 1 ppm de iones de cobre(II).

45 El procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento anticorrosivo de construcciones de metal compuestas unidas de materiales de trabajo metálicos, que presentan al menos parcialmente también superficies de aluminio, se realiza tras la limpieza y activación de las superficies metálicas poniendo en contacto al principio las superficies con la solución de fosfatado de cinc del paso (I), por ejemplo, en el procedimiento de pulverización o de inmersión, a temperaturas en el intervalo de 20-65 °C y durante un intervalo de tiempo adaptado al tipo de aplicación. De acuerdo con la experiencia, la formación de manchas sobre las superficies de acero galvanizado y/o 50 galvanizado aleado en procedimientos de fosfatado por inmersión convencionales es especialmente pronunciada, de

manera que el fosfatado en el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado especialmente también para tales instalaciones de fosfatado que funcionan según el principio del procedimiento de inmersión, puesto que se suprime la formación de manchas en el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Inmediatamente después de la aplicación de la solución de fosfatado en el paso (I), sigue por lo general un proceso de enjuague con agua corriente o agua completamente desalinizada, pudiendo efectuarse tras el tratamiento del agua de enjuague enriquecida con componentes de la solución de tratamiento una devolución selectiva de los componentes de la solución de fosfatado al baño de fosfatado de acuerdo con el paso (I) del procedimiento de acuerdo con la invención. Con o sin este paso de enjuague, se pone en contacto la construcción de metal
- 10 compuesta tratada de acuerdo con el paso (I) en el paso (II) con la solución de tratamiento ácida por inmersión o por pulverización de la solución. En otro paso siguiente, puede preverse la construcción de metal compuesta con un barnizado base, preferentemente con un barniz de inmersión orgánico preferentemente sin secado anterior del componente tratado de acuerdo con la invención.
- 15 La construcción de metal compuesta protegida de la corrosión correspondientemente al procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza en la fabricación automovilística en la construcción de carrocerías, en la construcción de barcos, en el sector de la construcción así como para la producción de electrodomésticos.
- 20 Una solución de fosfatado de cinc (A) para el fosfatado selectivo de superficies de acero, acero galvanizado y/o acero galvanizado aleado en una construcción compuesta metálica que comprende una parte de aluminio, presentando la solución de fosfatado de cinc (A) un contenido de ácido libre de al menos 0,4 puntos, pero no más de 3 puntos, y un valor de pH en el intervalo de 2,2 a 3,6, contiene:
- 25 (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
 (b) 0,3-3 g/l de iones cinc(II),
 (c) al menos 10 ppm, pero no más de 100 ppm de iones fluoruro libres y
 (d) al menos 0,025 g/l, pero menos de 1,0 g/l de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua calculados como SiF_6 ,
- 30 no siendo el producto $(\text{Si}/\text{mM}) \cdot (\text{F}/\text{mM})$ de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por la puntuación del ácido libre mayor de 4,5, más preferentemente mayor de 4,0.
- 35 En una variante preferente, la solución de fosfatado de cinc (A) de acuerdo con la invención contiene en total no más de 5 ppm, más preferentemente en total no más de 1 ppm de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio y, especialmente, ningún compuesto soluble en agua de zirconio y/o titanio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el pretratamiento químico –antes del recubrimiento orgánico– de una construcción de metal compuesta que contiene al menos una parte de aluminio así como al menos una parte de cinc y opcionalmente una parte de hierro, en el que este procedimiento
- 10 (I) en un primer paso comprende el tratamiento de la construcción de metal compuesta con una solución de fosfatado de cinc, que provoca sobre las partes de cinc y hierro la formación de una capa de fosfato de cinc cristalina que cubre totalmente la superficie con un peso de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 5 g/m², pero no genera ninguna capa de fosfato de cinc con un peso de recubrimiento de al menos 0,5 g/m² sobre las partes de aluminio y, a continuación, con o sin ciclo intermedio de enjuague con agua,
- 15 (II) en un segundo paso comprende la aplicación de una solución de tratamiento que presenta un valor de pH en el intervalo de 3,5 a 5,5 sobre la construcción de metal compuesta, que desprende sobre las partes de cinc y hierro no más del 50 % del fosfato de cinc cristalino depositado en el paso (I), pero forma una capa de conversión sobre las partes de aluminio, que no representa ninguna capa de fosfato cristalina que cubre totalmente la superficie con un peso de capa de al menos 0,5 g/m²,
- 20 presentando la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) una temperatura en el intervalo de 20 a 65 °C y conteniendo una cantidad de fluoruros libres (medidos en g/l) que es de al menos 0,005 g/l, pero no mayor que el cociente del número 8 y estando la temperatura de solución en °C (8/T),
- 25 estando contenidos en la solución de fosfatado de cinc al menos 0,025 g/l, pero menos de 1 g/l de silicio en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua calculados como SiF₆ y no siendo el producto (Si/mM)·(F/mM) de la concentración de silicio [Si en mM] en forma de compuestos inorgánicos solubles en agua y la concentración de fluoruro libre [F en mM] dividido por la puntuación del ácido libre mayor de 4,5, siendo la puntuación del ácido libre en la solución de fosfatado de cinc de al menos 0,4 puntos, pero no sobrepasando un valor de 3,0 puntos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) contiene
- 30 (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
(b) 0,3-3 g/l de iones cinc(II).
3. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) contiene en total no más de 5 ppm, preferentemente en total no más de 1 ppm de compuestos solubles en agua de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de fosfatado de cinc en el paso (I) presenta un contenido de ácido libre de al menos 0,6 puntos, preferentemente de al menos 1,0 puntos, pero no más de 2,5 puntos, preferentemente no más de 2,0 puntos.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de ácido total es de al menos 10 puntos, preferentemente de al menos 15 puntos, pero no más de 50 puntos, preferentemente no más de 25 puntos.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de tratamiento en el paso (II) contiene en total de 10 a 1500 ppm de complejos fluorados de zirconio y/o titanio con respecto a los elementos zirconio y/o titanio.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento de la construcción de metal compuesta con una solución de fosfatado de cinc en un primer paso (I) para la formación de una capa de fosfato de cinc cristalina que cubre totalmente la superficie con un peso de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 5 g/m² de acero y acero galvanizado y/o galvanizado aleado comprende una aplicación por inmersión de la solución de fosfatado de cinc.