



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 311 702**

(51) Int. Cl.:
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03721923 .5**
(96) Fecha de presentación : **29.04.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1504139**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

(54) Título: **Revestimientos de conversión que incluyen complejos de fluoruro de metal alcalinotérreo.**

(30) Prioridad: **29.04.2002 US 134761**
20.12.2002 US 435441 P
28.04.2003 US 424302

(73) Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

(72) Inventor/es: **Greene, Jeffrey Allen y**
Vonk, Donald Robb

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 311 702 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

Revestimientos de conversión que incluyen complejos de fluoruro de metal alcalinotérreo.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento para pretratar superficies metálicas. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones acuosas de revestimiento para proporcionar revestimientos duraderos, adhesivos y que inhiben la corrosión, así como a un procedimiento para pretratar superficies metálicas con tales composiciones de revestimiento.

Antecedentes de la invención

Se conoce bien el uso de revestimientos protectores sobre las superficies metálicas para obtener características mejoradas de resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura en las técnicas de acabado de metales. Las técnicas convencionales implican pretratar sustratos metálicos con un revestimiento de conversión de fosfato y aclarados que contienen cromo para promover la resistencia a la corrosión. Sin embargo, el uso de tales composiciones que contienen cromato conlleva problemas medioambientales y de salud debido a la naturaleza tóxica asociada con los compuestos de cromo.

Como resultado, se han desarrollado revestimientos de conversión sin cromato para superar la necesidad de composiciones que contienen cromato. Tales revestimientos sin cromato se basan generalmente en mezclas químicas que de alguna manera reaccionarán con la superficie del sustrato y se unirán a ella para formar capas protectoras.

Los revestimientos de conversión sin cromato normalmente emplean un metal del IVB tal como titanio, zirconio o hafnio, una fuente de ion fluoruro y un ácido mineral para regular el pH.

Por ejemplo, la patente estadounidense número 4.338.140 de Reghi da a conocer un revestimiento de conversión para obtener una resistencia a la corrosión mejorada que incluye compuestos de zirconio, fluoruro y tanino, y opcionalmente iones fosfato. La patente estadounidense número 5.759.244 da a conocer revestimientos de conversión para sustratos metálicos que incluyen un metal del grupo IVB en una disolución ácida con uno o más oxianiones, y que específicamente excluye los iones fluoruro de la composición.

Se ha sugerido incluir elementos del grupo IA y/o grupo IIA en tales revestimientos de conversión. Por ejemplo, la patente estadounidense número 5.441.580 de Tomlinson da a conocer el uso de un metal del grupo IVB tal como titanio, zirconio o hafnio, y un metal del grupo IA tal como potasio y una fuente de iones fluoruro, y la patente estadounidense número 5.380.374 de Tomlinson da a conocer revestimientos basados en tales metales del grupo IVB que incluyen un metal del grupo IIA tal como calcio a una concentración de 50 ppm a 1300 ppm. Como se reconoce en la técnica, por ejemplo en la patente estadounidense número 5.964.928 de Tomlinson, los revestimientos que incluyen metales del grupo IIA tales como calcio generan una incrustación considerable de precipitados de metal alcalino, que pueden inhibir la formación de la matriz continua de óxido metálico. Por tanto, tales metales del grupo IIA se usan generalmente en menores concentraciones. Además, como se reconoce en la patente 5.964.928, es probable que tales composiciones que incluyen metales del grupo IA o grupo IIA proporcionen poca, si alguna, estructura a larga distancia.

El documento DE 100 22 657 da a conocer una aleación de aluminio que se trató superficialmente con una disolución de tratamiento que contenía fluorosilicato de magnesio y borofluoruro de amonio.

El documento US-3.160.506 se refiere a una capa hidrófila que se forma sobre una base metálica sumergiendo la base en una disolución acuosa de un tetra-, penta- o hexafluoruro de metal de transición apropiado; pueden emplearse sales metálicas de cualquiera de los grupos IVB. Pueden utilizarse sales de metal alcalinotérreo de los fluoruros de metal de transición para formar la capa hidrófila.

El documento WO 03/018872 se refiere a una composición que no contiene cromo para potenciar la resistencia a la corrosión de superficies de cinc o aleación de cinc, mediante lo cual la composición comprende una fuente de iones titanio o titanatos, un oxidante y fluoruros o fluoruros complejos.

Por consiguiente, sería deseable proporcionar una composición útil para revestir sustratos metálicos, particularmente metales ferrosos sin recubrir, que supera los inconvenientes medioambientales de la técnica anterior, que demuestra una excelente resistencia a la corrosión y adherencia de los revestimiento aplicados posteriormente, y que no forma un precipitado que puede interferir en la formación apropiada del revestimiento.

Según la presente invención, se proporciona una composición acuosa para pretratar y depositar un revestimiento sobre sustratos metálicos, que incluye desde aproximadamente 1.500 ppm hasta aproximadamente 55.000 ppm basándose en la composición acuosa, de un ion metálico disuelto del grupo IIA, tal como calcio; desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 200.000 ppm basándose en la composición acuosa, de un ion de fluoruro metálico complejo disuelto en la que el átomo central se selecciona de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, grupo VA y grupo VB tales como aluminio, silicio, zirconio, antimonio y niobio; y agua, en la que la composición está sus-

tancialmente libre de precipitado de fluoruro metálico del grupo IIA. La composición acuosa contiene un compuesto metálico formador de complejos, tal como una sal metálica compleja, que es diferente de la sal asociada con el ion de fluoruro metálico complejo, pudiendo complejar la sal metálica compleja iones fluoruro libres para evitar una reacción de precipitación con el ion metálico del grupo IIA. El átomo metálico de la sal metálica compleja se selecciona de manera deseable de zirconio y silicio, tal como metasilicato de sodio, polisilicato, zeolitas (aluminosilicatos), nitrato de zirconilo, sulfato de titanilo, tetrafluorozirconato y tetrafluorotitanato.

En otra realización, la presente invención incluye un procedimiento de preparación de una composición acuosa para tratar sustratos metálicos, que incluye añadir a agua un compuesto de fluoruro metálico complejo en el que el átomo central se selecciona de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, grupo VA y grupo VB; añadir una sal metálica compleja diferente del compuesto de fluoruro metálico complejo en una cantidad que puede reaccionar con cualquier ion fluoruro libre procedente del compuesto de fluoruro metálico complejo; y añadir un compuesto metálico del grupo IIA. La composición está sustancialmente libre de fluoruro metálico del grupo IIA precipitado.

De manera deseable, el compuesto metálico del grupo IIA se proporciona en una cantidad desde aproximadamente 2,0 g/l hasta 10,0 g/l basándose en la composición acuosa, el compuesto de fluoruro metálico complejo se añade en una cantidad desde aproximadamente 1,0 g/l hasta 80 g/l basándose en la composición acuosa y la sal metálica compleja se añade en una cantidad desde aproximadamente 0,05 g/l hasta aproximadamente 6,0 g/l basándose en la composición acuosa.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato metálico, que implica poner en contacto el sustrato metálico con la composición de la presente invención. Un procedimiento alternativo comprende además poner en contacto la superficie metálica con una disolución acuosa de un metal de tierras raras, tal como una sal ácida de cerio, como nitrato de cerio.

Descripción detallada de la invención

Aparte de en los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes o condiciones de reacción usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones han de entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

Como se indica, la presente invención se refiere a composiciones acuosas para pretratar y depositar revestimientos cristalinos y no cristalinos sobre sustratos metálicos. Las composiciones de la presente invención pueden utilizarse para mejorar las propiedades de inhibición de la corrosión de superficies metálicas tales como hierro, acero, cinc, magnesio o aluminio, o sus aleaciones. Las composiciones de la presente invención pueden usarse para sustituir o complementar tratamientos de metales convencionales tales como revestimientos de conversión de fosfato de hierro, fosfato de cinc y cromo.

En una realización de la invención, la composición acuosa de revestimiento incluye un ion metálico disuelto del grupo IIA, un ion de fluoruro metálico complejo disuelto con el átomo central seleccionado de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, grupo VA y grupo VB, y agua. La composición según la presente invención está sustancialmente libre de precipitado de fluoruro metálico del grupo IIA.

Los iones metálicos disueltos del grupo IIA a los que se hace referencia en el presente documento son aquellos elementos incluidos en tal grupo de la tabla periódica de los elementos CAS tal como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983). El metal del grupo IIA es, en particular, un metal alcalinotérreo. Por ejemplo, el metal del grupo IIA puede ser calcio, magnesio, berilio, estroncio o bario. El calcio es particularmente útil en conexión con la presente invención. El metal del grupo IIA puede proporcionarse a partir de cualquier compuesto o composición que se disuelva fácilmente en la composición acuosa para proporcionar una fuente de ion metálico del grupo IIA. En particular, el metal del grupo IIA puede proporcionarse como cualquiera de los muchos hidróxidos inorgánicos o sales disponibles, incluyendo los nitratos, sulfatos, cloruros, etc. El hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, nitrato de calcio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, etc. son particularmente útiles, siendo particularmente deseable el nitrato de calcio en conexión con la presente invención.

La composición de la presente invención incluye además al menos un compuesto metálico que puede convertirse en un óxido metálico con la aplicación al sustrato metálico. El compuesto metálico que es el precursor de la formación del óxido metálico sobre la superficie del sustrato puede ser cualquier compuesto metálico que pueda convertirse en un óxido metálico. Por ejemplo, el compuesto metálico puede seleccionarse de aquellos elementos incluidos en los grupos IIIA, IVA, IVB, VA, VB y VIB de la tabla periódica de los elementos CAS. Los ejemplos de tales compuestos metálicos útiles incluyen silicio, boro, aluminio y estaño. Adicionalmente, el compuesto metálico puede seleccionarse de níquel, manganeso, hierro y torio, por ejemplo mediante el uso de aniones metálicos de fluoruro complejo tales como NiF_6 , MnF_6 , FeF_4 y ThF_6 .

De manera deseable, se selecciona un compuesto metálico de los metales de transición del grupo IVA y/o grupo IVB de la tabla periódica de los elementos CAS, tales como los seleccionados del grupo constituido por silicio, titanio, zirconio y hafnio, iones y mezclas de los mismos. El metal del grupo IVA y/o grupo IVB se proporciona en forma iónica, que se disuelve fácilmente en la composición acuosa. Los iones metálicos pueden proporcionarse mediante la adición de compuestos específicos de los metales, tales como sus ácidos y sales solubles.

También se incluye una fuente de ion fluoruro para mantener la solubilidad de los metales en disolución. El fluoruro puede añadirse como un ácido como una sal de fluoruro. En realizaciones particularmente deseables, el compuesto metálico es un ion de fluoruro metálico complejo, que se proporciona como ácido de fluoruro o sal del metal. Como tal, el ion de fluoruro metálico complejo proporciona tanto un metal del grupo IVA y/o grupo IVB así como una fuente de fluoruro a la composición. Los ejemplos de composiciones útiles incluyen ácido fluorosilícico, ácido fluorozircónico, ácido fluorotitanico, fluorosilicatos de amonio y metal alcalino, fluorozirconatos y fluorotitanatos, fluoruro de zirconio y similares. El hexafluorosilicato, hexafluorozirconato y hexafluorotitanato son compuestos particularmente útiles.

Como se indica, las composiciones de pretratamiento de la presente invención se proporcionan como una disolución acuosa. Por tanto, el resto de la composición comprende agua. El ion metálico disuelto del grupo IIA está presente en la disolución acuosa de la presente invención en una cantidad desde aproximadamente 1.500 ppm hasta aproximadamente 55.000 ppm, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 2.000 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm. El ion de fluoruro metálico complejo disuelto del grupo IVB está presente en la disolución acuosa de la presente invención en una cantidad desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 200.000 ppm, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 1.000 ppm hasta aproximadamente 80.000 ppm.

Como se observó anteriormente, las composiciones de revestimiento de conversión que incluyen iones metálicos disueltos del grupo IIA tales como calcio con compuestos metálicos complejos del grupo IVA y/o grupo IVB forman normalmente precipitados de metal alcalino, que son perjudiciales para la composición de revestimiento. En particular, el metal alcalinotérreo tal como calcio normalmente reaccionará con los iones fluoruro libres o fluoruro en exceso del ion de fluoruro metálico complejo disuelto en la disolución acuosa. Sin embargo, el ion metálico del grupo IIA confiere ventajas significativas a la composición de revestimiento en cuanto a sus propiedades, y en particular a la resistencia a la corrosión. Se ha descubierto inesperadamente mediante la presente invención que pueden prepararse composiciones de revestimiento de conversión que incluyen iones metálicos del grupo IIA a mayores concentraciones, confiriendo por tanto excelentes propiedades a la composición, composiciones de revestimiento que están sustancialmente libres de cualquier precipitado de fluoruro metálico del grupo IIA, que puede afectar de manera perjudicial a la composición.

Con el fin de evitar tal precipitación, la composición acuosa de la presente invención incluye además un compuesto que puede formar iones complejos con cualquier ion fluoruro sin complejar disponible, es decir, un compuesto metálico formador de complejos tal como una sal metálica compleja. Se ha descubierto inesperadamente que un compuesto metálico formador de complejos de este tipo puede complejar iones fluoruro libres, y en particular iones fluoruro libres del ion de fluoruro metálico complejo disuelto en la disolución acuosa. Complejando tales iones fluoruro libres, no hay iones fluoruro en exceso disueltos en la composición acuosa para la reacción con el metal alcalinotérreo. Como tal, se evita una reacción de precipitación entre el ion de metal alcalinotérreo del grupo IIA y cualquier fluoruro libre o en exceso. El compuesto metálico formador de complejos es de manera deseable una sal metálica compleja, que es diferente del ion de fluoruro metálico complejo del grupo IVB y diferente de cualquier sal asociada con el ion de fluoruro metálico complejo del grupo IVB.

El átomo metálico del compuesto metálico formador de complejos se selecciona de manera deseable del grupo constituido por zirconio y silicio. Por ejemplo, el metal complejante puede seleccionarse del grupo constituido por metasilicato de sodio, polisilicato, zeolitas (aluminosilicatos), nitrato de zirconilo, sulfato de titanilo, tetrafluorozirconato, tetrafluorotitanato. El compuesto metálico formador de complejos proporciona la composición acuosa de revestimiento con metal en exceso que actúa como eliminador para los iones fluoruro libres presentes en las disoluciones que se usan para suministrar los iones metálicos complejos. Con el fin de proporcionar la complejación eficaz de tales iones fluoruro libres, el compuesto metálico formador de complejos se añade de manera deseable a la disolución de la composición acuosa de revestimiento antes de añadir el ion de metal alcalinotérreo del grupo IIA, como se tratará con más detalle con referencia al procedimiento de preparación de la composición de revestimiento.

El compuesto metálico formador de complejos se proporciona en la disolución acuosa de la presente invención en una cantidad que puede proporcionar metal en exceso para complejar cualquier fluoruro libre que se suministre por la composición que contiene las sales de fluoruro metálico complejo del grupo IVA y/o grupo IVB. De manera deseable, el compuesto metálico formador de complejos se proporciona en una cantidad desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 6.000 ppm, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 2.000 ppm.

Además, la composición acuosa de revestimiento de la presente invención también puede contener iones férricos o ferrosos en cantidades de hasta aproximadamente 250 ppm a 2000 ppm. Cuando las composiciones acuosas de revestimiento de la presente invención van a utilizarse para revestir superficies no ferrosas tales como superficies recubiertas de cinc, pueden añadirse iones férricos o ferrosos a la composición de revestimiento. Pueden utilizarse formas solubles en agua del hierro como fuente de los iones férricos o ferrosos, y tales compuestos incluyen fosfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato ferroso, etc. Cuando la superficie que va a revestirse es una superficie de hierro, puede no ser necesario añadir cualquier o tanta cantidad de iones férricos o ferrosos puesto que una parte de la superficie de hierro se disuelve en la composición de revestimiento con el contacto.

Las composiciones acuosas de revestimiento de la presente invención generalmente se utilizan a un pH entre aproximadamente 0 y 5,0, más preferiblemente a un pH de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0 dependiendo del procedimiento de aplicación. Más particularmente, la composición pueden mantenerse generalmente a un intervalo de pH desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 3,5 para su uso en aplicaciones de inmersión y pulverización,

y a un intervalo de pH desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 2,0 para su uso en aplicaciones físicas tales como rodillos, brochas y similares. El pH de la disolución puede ajustarse mediante la adición de un álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, o carbonato de sodio para aumentar el pH, o un ácido tal como un ácido mineral, por ejemplo ácido nítrico o ácido fosfórico, para reducir el pH de la composición.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a superficies de sustratos de cualquier manera conocida, por ejemplo, mediante inmersión, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, pulverización y similares, así como cualquier combinación de estos procedimientos. Las composiciones se secan normalmente tras la aplicación, dando como resultado un revestimiento cristalino sobre el sustrato metálico.

La composición química del revestimiento cristalino depende de los compuestos presentes en la composición acuosa de revestimiento. De manera deseable, el revestimiento cristalino resultante se selecciona de uno o más de CaSiF_6 , CaZrF_6 , CaTiF_6 , $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AlF}_6)_2$, CaSnF_6 , $\text{Ca}(\text{SbF}_6)_2$ y CaNbF_7 .

La presente invención proporciona además un procedimiento de preparación de la composición acuosa para tratar sustratos metálicos. En el procedimiento, el compuesto de fluoruro metálico complejo del grupo IVA y/o grupo IVB según se describió anteriormente se añade a y se disuelve en una cantidad de agua, en cantidad suficiente para proporcionar a la disolución una concentración de aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 200.000 ppm de ion de fluoruro metálico complejo. De manera deseable, el compuesto de fluoruro metálico complejo se añade en una cantidad desde aproximadamente 1 gramos por litro (g/l) hasta aproximadamente 80 gramos por litro (g/l) basándose en la composición acuosa.

Tras haberse añadido el compuesto de fluoruro metálico complejo y disuelto en el agua, un compuesto metálico formador de complejos que es diferente del compuesto de fluoruro metálico complejo, según se describió anteriormente, se añade a y se disuelve en la disolución. El compuesto metálico formador de complejos se proporciona en una cantidad que puede reaccionar y complejarse con cualquier ion fluoruro libre procedente del compuesto de fluoruro metálico complejo. De manera deseable, el compuesto metálico formador de complejos se proporciona como una sal metálica compleja que se añade en una cantidad desde aproximadamente 0,1 g/l hasta aproximadamente 2,0 g/l basándose en la composición acuosa.

El compuesto metálico del grupo IIA según se trató anteriormente se añade entonces y se disuelve en la disolución, en una cantidad suficiente para proporcionar a la disolución una concentración de aproximadamente 1.500 ppm hasta aproximadamente 55.000 ppm de ion metálico disuelto del grupo IIA. De manera deseable, una cantidad desde aproximadamente 1,5 gramos por litro (g/l) hasta aproximadamente 55 gramos por litro (g/l) basándose en la composición acuosa del ion metálico del grupo IIA proporcionará tal concentración.

Añadiendo el compuesto metálico formador de complejos a la disolución antes del compuesto metálico del grupo IIA, se complejará cualquier fluoruro libre procedente del compuesto de fluoruro metálico complejo por el compuesto metálico formador de complejos. Como tal, la disolución no incluye ningún fluoruro libre para la reacción con el metal alcalinotérreo del compuesto metálico del grupo IIA, evitando así cualquier reacción de precipitación. Como tal, la composición está sustancialmente libre de fluoruro metálico del grupo IIA precipitado.

Durante la preparación de tal composición, el pH de la disolución puede ajustarse con composiciones conocidas según lo expuesto anteriormente, durante cualquier etapa de preparación. De manera deseable, el pH de la disolución se ajusta antes de la adición del ion de metal alcalinotérreo del grupo IIA. Esto puede lograrse mediante la adición de un ácido mineral tal como ácido nítrico.

La presente invención se describirá adicionalmente en cuanto a un procedimiento de tratamiento de un sustrato metálico con las composiciones inorgánicas de revestimiento de conversión según se describió anteriormente. El sustrato que va a revestirse normalmente se limpia en primer lugar para eliminar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto se realiza empleando procedimientos y materiales de limpieza convencionales. Éstos incluirían productos de limpieza alcalinos suaves o fuertes tales como los que están disponibles comercialmente y se usan convencionalmente en procedimientos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de productos de limpieza alcalinos incluyen Chemkleen 163 y Chemkleen 177, que están ambos disponibles de PPG Industries, Pretratament and Specialty Products. Tales productos de limpieza generalmente van seguidos y/o precedidos por un aclarado con agua.

Tras la etapa de limpieza opcional, la superficie metálica puede tratarse adicionalmente con un agente de activación superficial para promover la formación y deposición de un revestimiento cristalizado. Por ejemplo, la superficie metálica puede tratarse con decapantes de óxidos metálicos, promotores del ataque químico, iniciadores de la cristalización y similares. Los ejemplos de composiciones útiles incluyen disoluciones desoxidantes que contienen fluoruro, baños de decapado ácidos o alcalinos, disoluciones de activador de sal de Jernstedt y similares.

También son útiles los agentes que alteran la velocidad de formación de cristales de los revestimientos, por ejemplo promoviendo la oxidación o despolarización de la superficie metálica. Los ejemplos de composiciones útiles a este respecto incluyen sales de hidroxilamina y sus derivados orgánicos, nitrito de sodio, nitrocompuestos orgánicos, peroxi-compuestos orgánicos e inorgánicos, cloratos, bromatos, permanganatos y similares.

En una realización particularmente deseable de la presente invención, la superficie metálica se pretrata con un revestimiento de conversión convencional antes de ponerlo en contacto con la composición acuosa de revestimiento con metal alcalinotérreo. Por ejemplo, se aplica de manera deseable un revestimiento de conversión a base de fosfato al sustrato metálico. Las composiciones de revestimiento de conversión de fosfato adecuadas incluyen aquellas conocidas en la técnica, tales como fosfato de cinc, modificado de manera opcional con níquel, hierro, manganeso, calcio, magnesio o cobalto. Se describen ejemplos de composiciones de fosfatación útiles en las patentes estadounidenses números 4.941.930, 5.238.506 y 5.653.790. Una composición de fosfatación particularmente útil es CHEMFOS 51, un revestimiento de conversión de fosfato de hierro disponible de PPG Industries, Inc. Se ha descubierto que el pretratamiento con un revestimiento de conversión de este tipo antes de la aplicación del revestimiento acuoso con metal alcalinotérreo proporciona una resistencia a la corrosión y adherencia de los revestimiento aplicados posteriormente mejoradas.

En otra realización de la presente invención, la disolución de fosfato de hierro contiene una fuente de ion estannoso. Se ha descubierto que la aplicación de fosfato de hierro que contiene ion estannoso antes de la aplicación de las composiciones acuosas de revestimiento con metal alcalinotérreo puede proporcionar una modificación significativa del revestimiento resultante y pueden conferir un rendimiento frente a la corrosión y una adhesión de la pintura potenciados. El ion estannoso puede estar presente en la disolución acuosa de fosfato de hierro de la presente invención en una cantidad que oscila entre 10 ppm y 500 ppm, normalmente en una cantidad que oscila entre 50 ppm y 150 ppm. El ion estannoso puede derivarse de cualquier compuesto o composición que se disuelve fácilmente en la disolución acuosa de fosfato de hierro para proporcionar una fuente de ion estannoso. En particular, el ion estannoso puede derivarse de cualquiera de las muchas sales inorgánicas conocidas en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, sulfatos estannosos, cloruros estannosos, fluoruros estannosos, tartratos estannosos, tetrafluoroboratos estannosos y similares. El fluoruro estannoso y cloruro estannoso son particularmente útiles.

Tras las etapas opcionales de activación de la superficie de pretratamiento y limpieza, la superficie metálica se pone en contacto con la composición acuosa de revestimiento según se expuso anteriormente. En particular, la superficie metálica se pone en contacto con la disolución o dispersión acuosa de la composición de revestimiento, que incluye el ion metálico disuelto del grupo IIA, el ion de fluoruro metálico complejo disuelto del grupo IVA y/o grupo IVB y la sal metálica formadora de complejos, en agua. La disolución o dispersión acuosa puede aplicarse al sustrato metálico mediante técnicas de aplicación conocidas como se observó anteriormente, tal como mediante inmersión, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, pulverización y similares, o combinaciones de estas técnicas, tales como inmersión seguida por pulverización o pulverización seguida por inmersión. Normalmente, la disolución o dispersión acuosa se aplica al sustrato metálico a temperaturas de disolución o dispersión que oscilan entre la ambiental y aproximadamente 150°F (de la ambiental a 65°C). En una realización particular de la presente invención, la disolución o dispersión acuosa se aplica a temperaturas ambientales. El tiempo de contacto es generalmente entre 10 segundos y cinco minutos, normalmente de 30 segundos a 2 minutos, cuando se sumerge el sustrato metálico en el medio acuoso o cuando se pulveriza el medio acuoso sobre el sustrato metálico.

El peso de revestimiento de la composición de revestimiento de pretratamiento generalmente oscila entre 1 miligramo por metro cuadrado (mg/m^2) y 23.600 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), y normalmente oscila entre 10 mg/m^2 y 3000 mg/m^2 .

Tras el contacto con la composición acuosa de revestimiento, el sustrato puede aclararse con agua desionizada, y puede implicar además un sellante o aclarado posterior orgánico o inorgánico, tal como un sellante de cromato o sin cromato, o un aclarado con resina epoxídica, como se conoce generalmente en la técnica.

Por ejemplo, el sustrato puede tratarse con una composición de resina epoxídica tal como la que se da a conocer en la patente estadounidense número 6.312.812.

En otra realización de la presente invención, la superficie metálica se pone en contacto con una composición de metal de tierras raras tras el contacto con la composición acuosa de revestimiento. Por ejemplo, tras haberse tratado con la composición de revestimiento de metal alcalinotérreo, la superficie metálica puede ponerse en contacto con una composición de aclarado que comprende una disolución que contiene uno o más metales de tierras raras solubilizados o dispersos en un medio de vehículo, normalmente un medio acuoso. Para los fines de la presente invención, la expresión metal de tierras raras pretende designar aquellos elementos de la serie de los lantánidos de la tabla periódica de los elementos.

De manera deseable, la composición de aclarado de metal de tierras raras es una disolución ácida acuosa de una sal de un metal de tierras raras. Particularmente deseables son las sales ácidas acuosas de cerio. La parte aniónica de la sal del metal de tierras raras debe ser tal que la sal tenga suficiente solubilidad en medios débilmente ácidos para proporcionar una concentración suficiente de iones metálicos de tierras raras en la disolución. Puede emplearse una amplia variedad de sales, tales como haluros, nitratos, acetatos, sulfatos y gluconatos. Las sales nitrato, y en particular el nitrato de cerio, son particularmente deseables.

La concentración del ion de metal de tierras raras en la disolución es de manera deseable de 50 ppm a 5.000 ppm de metal de tierras raras. El pH de la disolución acuosa de metal de tierras raras es ácido, y está de manera deseable dentro del intervalo de 2,0 a 7,0, de manera más deseable de 3,0 a 6,5. De manera deseable, puede emplearse un aclarado con agua final tras ponerlo en contacto con la composición de aclarado de metal de tierras raras. Por ejemplo, puede

ES 2 311 702 T3

realizarse un aclarado con agua desionizada para eliminar los iones en exceso de la superficie. Esto es particularmente deseable antes de pintar la superficie mediante técnicas de electrodeposición.

Aún en otra realización de la presente invención, puede incorporarse tal metal de tierras raras directamente en la composición acuosa de revestimiento que incluye el ion metálico disuelto del grupo IIA, el ion de fluoruro metálico complejo disuelto del grupo IVA y/o grupo IVB y la sal metálica formadora de complejos. Por ejemplo, puede incorporarse una sal ácido de un metal de tierras raras, tal como nitrato de cerio, directamente en la composición acuosa de revestimiento. Entonces puede usarse tal composición como revestimiento de conversión para sustratos metálicos según se trató anteriormente. Se observa que el sustrato tras el revestimiento, tal cual, puede ponerse en contacto además con una disolución acuosa separada que incluye un metal de tierras raras, según se trató anteriormente.

Como se observó anteriormente, se ha reconocido inesperadamente mediante la presente invención que pueden usarse composiciones de revestimiento de conversión para conferir excelentes propiedades a la composición tales como resistencia a la corrosión, incluso cuando las composiciones incluyen iones metálicos del grupo IIA a altas concentraciones. Se ha descubierto que tales niveles elevados de iones metálicos del grupo IIA, y en particular de calcio, pueden proporcionar composiciones de revestimiento que están sustancialmente libres de cualquier precipitado de fluoruro metálico del grupo IIA, particularmente cuando las disoluciones de revestimiento incluyen un eliminador de fluoruro libre. Tales composiciones de revestimiento proporcionan excelentes resultados cuando se aplican a sustratos metálicos, y pueden ser particularmente útiles incluso con un tiempo de exposición reducido con el sustrato metálico. Como tal, pueden usarse mayores concentraciones de metal alcalinotérreo para una mejor resistencia a la corrosión con tiempos de aplicación más cortos, sin presentarse problemas de precipitación que pueden afectar perjudicialmente a la composición de revestimiento.

Los siguientes ejemplos demuestran la preparación de composiciones de revestimiento de la presente invención, así como comparaciones de tales revestimientos con composiciones de la técnica anterior. A menos que se indique lo contrario en los ejemplos y en cualquier otra parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, las temperaturas son en grados centígrados y las presiones son de o próximas a la presión atmosférica.

Ejemplos

Ejemplo 1

El ejemplo 1 representa un ejemplo comparativo, que demuestra un revestimiento de conversión preparado según el ejemplo 1 de la patente estadounidense número 5.441.580, incluyendo hexafluorozirconato de potasio 15 g/l en agua destilada, con 0,10 g de H_3BO_3 , 5 g de $KF \cdot 2H_2O$, 60 ml de HF, proporcionando aproximadamente 4876 ppm de Zr.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 representa un ejemplo comparativo, que demuestra un revestimiento de conversión preparado según el ejemplo 2 de la patente estadounidense número 5.380.374, incluyendo hexafluorozirconato de potasio 1 g/l en agua destilada con 148 mg de hidróxido de calcio y ácido nítrico, proporcionando aproximadamente 313 ppm de Zr, 402 ppm de F y 80 ppm de Ca.

Las composiciones del ejemplo 2 y 3 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
1	11,8	19,3	8,0	14,8
2	9,1	13,0	7,2	13,7

Ejemplo 3

El ejemplo 3 representa un ejemplo comparativo, que demuestra una disolución de revestimiento preparada con un ion de fluoruro metálico complejo y con iones calcio en la composición en una cantidad superior a 1.500 ppm, sin una sal metálica formadora de complejos.

Se preparó una disolución en agua desionizada como sigue: se añadió ácido hexafluorozircónico (2,25 gramos de H_2ZrF_6 por litro, proporcionando aproximadamente 990 ppm de Zr y aproximadamente 1200 ppm de F) a una disolución que contenía nitrato de calcio y ácido nítrico (2500 ppm de Ca). El pH se ajustó hasta 2,0 con ácido nítrico.

Se añadió un precipitado blanco formado como el ácido hexafluorozircónico a la disolución de calcio. Este precipitado estaba constituido por calcio, zirconio y fluoruro.

Ejemplo 4

El ejemplo 4 representa otro ejemplo comparativo, que demuestra una disolución de revestimiento preparada con un ion de fluoruro metálico complejo y con iones calcio en la composición en una cantidad superior a 1.500 ppm, sin una sal metálica formadora de complejos, con el revestimiento preparado según un procedimiento diferente al del ejemplo 3.

Se preparó una disolución en agua desionizada como sigue: se añadió ácido hexafluorozircónico a agua destilada (2,25 gramos de H_2ZrF_6 por litro, proporcionando aproximadamente 990 ppm de Zr y aproximadamente 1200 ppm de F) y se añadió ácido nítrico para ajustar el pH = 2,0. Se añadió/añadieron nitrato(s) de calcio a esta mezcla (10 g por litro de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que proporcionan aproximadamente 2.500 ppm de Ca).

Se formó un precipitado blanco como el nitrato de calcio disuelto en la disolución. Este precipitado estaba constituido por calcio, zirconio y fluoruro.

Ejemplo 5

(Comparativo)

El ejemplo 5 demuestra una disolución de revestimiento preparada con un ion de fluoruro metálico complejo y con una sal metálica diferente del ion de fluoruro metálico complejo.

Se preparó una disolución en agua desionizada como sigue: se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)

27,5 g/l ácido nítrico (42 Be) (aprox. 18.000 ppm de NO_3)

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

hidróxido de amonio (28%)

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 6

El ejemplo 6 demuestra un revestimiento de conversión preparado según la presente invención, incluyendo ácido hexafluorozircónico como ion de fluoruro metálico complejo, nitrato de calcio y con metasilicato de sodio como sal metálica formadora de complejos.

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

5,5 g/l	metasilicato de sodio
6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
10,0 g/l	nitrato de calcio (aproximadamente 2.500 ppm de Ca)

Ejemplo 7

El ejemplo 7 demuestra un revestimiento de conversión preparado según la presente invención que incluye hexafluoroestannato de sodio (IV) como ion de fluoruro metálico complejo, nitrato de calcio, y con metasilicato de sodio pentahidratado como sal metálica formadora de complejos.

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,3:

3,0 g/l	metasilicato de sodio pentahidratado (aprox. 1000 ppm de SiO ₂ como estabilizador)
1,62 g/l	hexafluoroestannato de sodio (IV) (aprox. 1300 ppm de SnF ₆ como anión de revestimiento primario)
5,2 g/l	ácido nítrico (42 Be)
8,75 g/l	nitrato de calcio (aprox. 1700 ppm de Ca)

Los ejemplos 8-14 demuestran diversos revestimientos de conversión preparados según la presente invención, incluyendo concentraciones variables de iones calcio en combinación con un ion de fluoruro metálico complejo que incluyen zirconio como el átomo metálico y zeolita de aluminosilicato como sal metálica formadora de complejos.

Ejemplo 8

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
10,25 g/l	nitrato de calcio (aprox. 2500 ppm de Ca)

Ejemplo 9

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 3,0.

ES 2 311 702 T3

	0,5 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
5	10,25 g/l	nitrato de calcio (aprox. 2500 ppm de Ca)

Ejemplo 10

10 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

15	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
20	16,2 g/l	nitrato de calcio (aprox. 4000 ppm de Ca)

Ejemplo 11

25 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

30	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
35	20,0 g/l	nitrato de calcio (aprox. 4900 ppm de Ca)

Ejemplo 12

40 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

45	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
50	20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

Ejemplo 13

55 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

60	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
65	20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 14

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

5 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
10 6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
15 (aprox. 18.000 ppm de NO ₃)	

20 Los ejemplos 15-21 demuestran diversos revestimientos de conversión preparados según la presente invención, incluyendo concentraciones variables de iones calcio en combinación con un ion de fluoruro metálico complejo que incluyen zirconio como el átomo metálico, zeolita de aluminosilicato como sal metálica formadora de complejos y con un componente adicional en la composición.

Ejemplo 15

25 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

30 1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
35 2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
0,5 g/l	Dowfax 2A1
40	

Ejemplo 16

45 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
50 6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
55 20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
0,1 g/l	cloruro de estaño (II), dihidratado (aprox: 50 ppm de Sn)

60 Ejemplo 17

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

65 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

ES 2 311 702 T3

	0,375 g/l	metasilicato de sodio
	0,125 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
5	2,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	1,125 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 495 ppm de Zr, 600 ppm de F)
10	10,25 g/l	nitrato de calcio (aprox. 2500 ppm de Ca)

Ejemplo 18

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

20	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
25	20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
	10,0 ml/l	Chemseal 77
30	0,5 g/l	bifluoruro de amonio (aprox. 300 ppm de F)

Ejemplo 19

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

40	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
	6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
45	20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
	10,0 ml/l	Chemseal 77

Ejemplo 20

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,4.

55	1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita añadido como estabilizador)
	6,25 g/l	ácido nítrico (42 Be)
60	2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
	8,0 g/l	nitrato de calcio (aprox. 2000 ppm de Ca)
65	2,0 g/l	sulfato de hidroxilamina (aprox. 800 ppm de hidroxilamina añadida como acelerador)
	0,4 g/l	cloruro de estaño (II), dihidratado (aprox. 200 ppm de Sn añadido como modificador del revestimiento)

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 21

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

- 5 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
10 6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
15 20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

Las composiciones de los ejemplos 5-21 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrolgalvanizados, como sigue:

- 20 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

- 25 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

- 30 (d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

- 35 (f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 2.

45 (Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

TABLA 2

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
5	DP*	DP*	7,8	18,2
6	5,4	6,8	7,4	16,8
7	7,5	10,4	5,7	11,7
8	3,2	5,3	9,1	19,3
9	2,2	3,2	9,8	17,2
10	3,8	7,8	12,5	22,8
11	4,8	11,3	10,6	20,3
12	3,8	7,8	10,5	22,7
13	2,8	4,7	7,4	14,3
14	4,4	10,0	8,7	17,3
15	5,6	15,7	5,5	12,3
16	4,2	9,7	7,8	15
17	5,5	10,7	9,5	15,3
18	3,4	6,8	12,6	29,8
19	2,7	4,3	18,0	32,3
20	7,7	10,6	6,6	12,0
21	3,8	7,8	10,5	22,7

* deslaminación de la pintura

Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 2, los revestimientos de conversión del ejemplo 5, que incluyen un ion de fluoruro metálico complejo y una sal metálica diferente del ion de fluoruro metálico complejo tienen buena resistencia a la corrosión sobre paneles electrogalvanizados. Además, cuando se comparan los ejemplos 6-21 con los revestimientos de conversión de la técnica anterior de los ejemplos 1 y 2, los resultados de los ejemplos 6-21 demuestran que los revestimientos de conversión de la presente invención proporcionan resultados mejorados para la adhesión de pintura sobre uno cualquiera o ambos de los paneles de acero laminado en frío o electrogalvanizados.

Ejemplo 22

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

- 1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
- 6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)
- 2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)
- 20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

ES 2 311 702 T3

La composición del ejemplo 22 se usó como revestimiento de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

- 5 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino (“Chemkleen 163” disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;
- 10 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;
- (c) acondicionamiento: los paneles de prueba se sumergieron en disolución Kasil nº 6 (0,25 g/l, pH 9,8) a temperatura ambiente durante 1 minuto;
- 15 (d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento del presente ejemplo a temperatura ambiente durante 2 minutos;
- (e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;
- 20 (f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;
- (g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.
- 25 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 3.

30 Ejemplo 23

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

35 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

- | | |
|-------------|---|
| 1,0 g/l | Advera 401 (aluminosilicato - zeolita) |
| 6,0 g/l | ácido nítrico (42 Be) |
| 40 2,25 g/l | ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F) |
| 20,5 g/l | nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca) |

45 Ejemplo 24

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

50 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

- | | |
|------------|---|
| 1,0 g/l | Advera 401 (aluminosilicato - zeolita) |
| 55 6,0 g/l | ácido nítrico (42 Be) |
| 2,25 g/l | ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F) |
| 20,5 g/l | nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca) |
| 60 2,5 g/l | sulfato ferroso, heptahidratado (aprox. 500 ppm de Fe) |

Las composiciones de los ejemplos 23-24 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

- 65 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino (“Chemkleen 163” disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

ES 2 311 702 T3

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

5 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento del presente ejemplo a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

10 (e) resina epoxídica: los paneles de prueba se sumergieron en una composición de resina epoxídica, tal como la que se da a conocer en la patente estadounidense número 6.312,812, a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

15 (g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

20 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25 Ejemplo 25

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

30 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

35 6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)

20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

40 Ejemplo 26

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

45 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

50 6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)

55 20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

Las composiciones de los ejemplos 25-26 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

60 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

65 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

ES 2 311 702 T3

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento del presente ejemplo a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) sellante: los paneles de prueba se sumergieron en un aclarado con sellante sin cromo ("Chemseal 77" disponible de PPG industries, Inc. modificado con 100 ppm de fluoruro) a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 27

Se preparó un fosfato de hierro en agua corriente como sigue:

40 ml/l Chemfos 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)

0,3 g/l bifluoruro de amonio

1,5 ml/l tampón Chemfil (disponible de PPG Industries, Inc.) pH=3,6

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)

20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

Las composiciones del ejemplo 27 se usaron para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(f) sellante: los paneles de prueba se sumergieron en un aclarado con sellante sin cromo ("Chemseal 77" disponible de PPG industries, Inc. modificado con 100 ppm de fluoruro) a temperatura ambiente durante 1 minuto;

ES 2 311 702 T3

(g) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(h) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(i) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
22	4,0	10,8	5,6	15,0
23	1,3	4,5	11,4	23,2
24	1,0	3,2	12,9	29,0
25	1,8	4,8	13,3	28,8
26	1,1	3,2	14,3	34,0
27	2,1	3,5	6,8	11,3

Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 3, diversas etapas de procesamiento, tales como el uso de acondicionadores, capas de resina epoxídica y sellantes, durante el tratamiento y revestimiento de los paneles proporcionan una mejora en la resistencia a la corrosión para uno o ambos de los paneles de acero laminado en frío o electrogalvanizados. Además, el uso de una disolución de fosfato de hierro antes del tratamiento con el revestimiento de conversión y con un sellante sin cromo tras el tratamiento con el revestimiento de conversión proporciona una resistencia a la corrosión mejorada para uno o ambos de los paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como se evidencia mediante el ejemplo 27.

Ejemplo 28

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

1,35 g/l disolución de nitrato de zirconilo (14,8% de Zr) (aprox. 200 ppm de Zr)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr, 1200 ppm de F)

8,0 g/l nitrato de calcio (aproximadamente 2.000 ppm de Ca)

Ejemplo 29

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,5.

ES 2 311 702 T3

6,7 g/l disolución de nitrato de zirconilo (14,8% de Zr) (aprox. 1000 ppm de Zr)

1,25 g/l bifluoruro(s) de amonio (aprox. 840 ppm de F)

5 8,0 g/l nitrato de calcio (aproximadamente 2.000 ppm de Ca)

Ejemplo 30

10 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,5.

15 6,7 g/l disolución de nitrato de zirconilo (14,8% de Zr) (aprox. 1000 ppm de Zr)

1,25 g/l bifluoruro(s) de amonio (aprox. 840 ppm de F)

20 8,0 g/l nitrato de calcio (aproximadamente 2.000 ppm de Ca)

Las composiciones de los ejemplos 32-34 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

25 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

30 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

35 (d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

40 (f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

45 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
28	2,3	6,3	18,9	29,0
29	4,5	6,5	NA	NA
30	4,9	5,9	NA	NA

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 31

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,4.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 800 ppm de Si y 3200 ppm de F)

16,4 g/l nitrato de calcio (aprox. 4000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita añadido como estabilizador)

Ejemplo 32

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,7.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 800 ppm de Si y 3200 ppm de F)

32,8 g/l nitrato de calcio (aprox. 8000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato -zeolita añadido como estabilizador)

Las composiciones de los ejemplos 31 + 32 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 5.

TABLA 5

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
31	7,6	19,0	7,2	15,6
32	7,5	15,3	3,7	11,2

ES 2 311 702 T3

Como puede observarse a partir de los ejemplos anteriores, los revestimientos de conversión de la presente invención proporcionan una resistencia a la corrosión igual a o mejor que la de los revestimientos de conversión de la técnica anterior.

- 5 Los ejemplos 33-36 demuestran diversos revestimientos de conversión preparados según la presente invención, incluyendo concentraciones variables de iones calcio, concentraciones variables de zirconio y concentraciones variables de metales alcalinotérreos, aplicándose los revestimientos a sustratos seguido por tratamiento con una disolución acuosa de un metal de tierras raras.

10

Ejemplo 33

(Comparativo)

- 15 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

- 20 2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F)
8,2 g/l nitrato de calcio (aprox. 2000 ppm de Ca)

25 Ejemplo 34

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

- 30 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

- 1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)
35 2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F)
20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

40

Ejemplo 35

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

- 45 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

- 1,0 g/l metasilicato de sodio
50 0,125 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)
1,13 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 450 ppm de Zr y 600 ppm de F)
55 10,25 g/l nitrato de calcio (aprox. 2500 ppm de Ca)

Ejemplo 36

60

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 2,0.

65

ES 2 311 702 T3

- 1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
- 24,0 g/l ácido nítrico (42 Be)
- 5 1,13 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 450 ppm de Zr y 600 ppm de F)
- 10,25 g/l nitrato de calcio (aprox. 2500 ppm de Ca)

10 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 3,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 1000 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 4,0.

15 Cada una de las composiciones de los ejemplos 39-42 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de cerio, como sigue:

20 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

25 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) revestimiento: Los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio según se expuso anteriormente, a temperatura ambiente durante 1 minuto;

30 (e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

35 (g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

40 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 6.

TABLA 6

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
33	3,6	7,8	8,3	14,5
34	1,9	3,7	10,0	18,2
35	1,6	3,7	12,3	20,5
36	1,9	5,3	11,3	23,2

60 Como puede observarse a partir de los ejemplos anteriores, los revestimientos de conversión de la presente invención proporcionan una resistencia a la corrosión igual a o mejor que la de los revestimientos de conversión de la técnica anterior, y poner en contacto además el sustrato revestido con una disolución acuosa de una sal de cerio mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión con respecto a uno o ambos sustratos. En particular, una comparación del ejemplo 33 (que representa paneles revestidos sólo con los revestimientos de conversión de la presente invención) con los ejemplos 34-36 (que representa paneles revestidos con los revestimientos de conversión de la presente invención seguido por un tratamiento con cerio) muestra que se confiere una resistencia a la corrosión mejorada para acero laminado en frío cuando se usa un tratamiento posterior con cerio con los revestimientos de conversión.

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 37

El ejemplo 37 representa un ejemplo comparativo que demuestra el tratamiento de un sustrato metálico con una disolución de fosfato de hierro sin ningún tratamiento posterior con revestimiento de conversión.

Se preparó un fosfato de hierro en agua corriente como sigue:

40 ml/l Chemfos 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)

0,3 g/l bifluoruro de amonio

1,5 ml/l tampón Chemfil (disponible de PPG Industries, Inc.)

pH=3,6

Se trataron paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados con la composición del ejemplo 43 como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro del presente ejemplo a 49°C durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Ejemplo 38

El ejemplo 38 representa un ejemplo comparativo que demuestra el tratamiento de un sustrato metálico con una disolución de fosfato de hierro y con una disolución acuosa de cerio sin ningún tratamiento de revestimiento de conversión.

En el ejemplo 38 se trataron paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados con el fosfato de hierro del ejemplo 37 seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

ES 2 311 702 T3

(g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

5 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Ejemplo 39

10 El ejemplo 39 representa el tratamiento de un sustrato metálico que implica poner en contacto con una disolución de fosfato de hierro seguido por tratamiento con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión.

15 En particular, en el ejemplo 39, se trataron paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados con el fosfato de hierro del ejemplo 37, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34, como sigue:

20 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

25 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

30 (e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

35 (g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

40 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Ejemplo 40

45 El ejemplo 40 representa el tratamiento de un sustrato metálico según la presente invención que implica poner en contacto con una disolución de fosfato de hierro, con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión y con una disolución de cerio.

50 En el ejemplo 40 se trataron paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados con el fosfato de hierro del ejemplo 37 seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y la disolución de cerio de los ejemplos 34-36 como sigue:

55 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

60 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

65 (d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

ES 2 311 702 T3

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Ejemplo 41

El ejemplo 41 es similar al ejemplo 40 incluyendo la misma disolución de fosfato de hierro, disolución de tratamiento de revestimiento de conversión y disolución de tratamiento de cerio, implicando el procedimiento de revestimiento que diferentes tiempos de inmersión, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 30 segundos;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Los ejemplos 42-45 demuestran el tratamiento de sustratos metálicos según la presente invención que implica poner en contacto con una disolución de fosfato de hierro y con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión, seguido por tratamiento con una disolución de tratamiento de cerio a concentraciones y propiedades variables.

Ejemplo 42

En el ejemplo 42, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37 y se preparó una disolución de revestimiento de conversión como en el ejemplo 34.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 3,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 1000 ppm de Ce). El pH de la disolución se ajustó hasta 2,0 con ácido nítrico.

Ejemplo 43

En el ejemplo 43, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37 y se preparó una disolución de revestimiento de conversión como en el ejemplo 34.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 3,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 1000 ppm de Ce). El pH de la disolución se ajustó hasta 8,0 con hidróxido de amonio.

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 44

En el ejemplo 44, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37 y se preparó una disolución de revestimiento de conversión como en el ejemplo 34.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 0,32 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 100 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 4,0.

Ejemplo 45

En el ejemplo 45, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37 y se preparó una disolución de revestimiento de conversión como en el ejemplo 39.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 16,0 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 5000 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 4,0.

Los ejemplos 46-48 demuestran el tratamiento de sustratos metálicos según la presente invención que implica poner en contacto con una disolución de fosfato de hierro y con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión que incluye diversos metales adicionales, seguido por tratamiento con una disolución de tratamiento de cerio.

Ejemplo 46

En el ejemplo 46, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F)

20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

1,1 g/l nitrato de itrio, hexahidratado (aprox. 250 ppm de Y)

Además, se preparó una disolución de revestimiento de cerio como en los ejemplos 39-42.

Ejemplo 47

En el ejemplo 47, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

1,0 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

6,0 g/l ácido nítrico (42 Be)

2,25 g/l ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F)

20,5 g/l nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)

2,5 g/l disolución de nitrato de lantano (aprox. 1000 ppm de La)

Además, se preparó una disolución de revestimiento de cerio como en los ejemplos 34-36.

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 48

En el ejemplo 48, se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37.

5 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

- | | | |
|----|----------|--|
| 10 | 1,0 g/l | Advera 401 (aluminosilicato - zeolita) |
| | 6,0 g/l | ácido nítrico (42 Be) |
| | 2,25 g/l | ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F) |
| 15 | 20,5 g/l | nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca) |
| | 2,5 g/l | sulfato ferroso, heptahidratado (aprox. 250 ppm de Fe) |

20 Además, se preparó una disolución de revestimiento de cerio como en los ejemplos 34-36.

Las composiciones de los ejemplos 42-48 se usaron para el tratamiento de paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

25 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

30 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

35 (d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

40 (e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

45 (g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

50 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba de los ejemplos 37-49 usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 7.

55

60

65

TABLA 7

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
37	8,6	12,8	7,1	11,3
38	4,1	5,3	8,1	15,5
39	1,5	2,5	37,8	37,8
40	0,5	1,0	5,2	9,2
41	1,5	2,7	9,3	16,7
42	2,7	4,8	11,3	21,2
43	1,2	3,5	16,4	28,5
44	2,5	4,3	15	29,2
45	4,8	9,2	15	23,8
46	1,2	2,3	8,3	13,7
47	1,3	2	9,4	16,3
48	1,5	3,2	5,7	12,8

Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 7, poner en contacto además el sustrato con una disolución de tratamiento de fosfato de hierro antes de la aplicación del revestimiento de conversión y/o una disolución de tratamiento de cerio tras la aplicación del revestimiento de conversión mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión. En particular, una comparación de los ejemplos 7 y 28 (que representan paneles tratados sólo con una disolución de fosfato de hierro y tratados sólo con una disolución de fosfato de hierro y un tratamiento posterior con cerio, sin ningún revestimiento de conversión) con el ejemplo 39 (que representa paneles tratados con una disolución de fosfato de hierro seguido por tratamiento con los revestimientos de conversión de la presente invención) muestra que se confiere una resistencia a la corrosión mejorada para el acero laminado en frío cuando se usa un pretratamiento con fosfato de hierro con los revestimientos de conversión de la presente invención. Además, los resultados de los ejemplos 40 y 41 (que representan paneles tratados con una disolución de pretratamiento de fosfato de hierro antes de la aplicación del revestimiento de conversión de la presente invención seguido por un tratamiento posterior con cerio) demuestran la notable mejora en la resistencia a la corrosión para ambos paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, particularmente en comparación con los resultados del ejemplo 39 (que representa paneles tratados con una disolución de fosfato de hierro seguido por tratamiento con los revestimientos de conversión de la presente invención sin ningún tratamiento posterior con cerio), así como con los resultados del ejemplo 34 (que representa paneles tratados con el revestimiento de conversión de la presente invención seguido por un tratamiento posterior con cerio, pero sin ningún pretratamiento con fosfato de hierro). Claramente, la combinación del pretratamiento con fosfato de hierro, el revestimiento de conversión y el tratamiento posterior con cerio proporciona una notable mejora en la resistencia a la corrosión con respecto a cualquiera de estos componentes individualmente.

Los ejemplos 49 y 50 demuestran que la incorporación de una sal de cerio en la disolución acuosa del revestimiento de conversión proporciona una mejora adicional en la resistencia a la corrosión.

Ejemplos 49-50

Se preparó una disolución de fosfato de hierro como en el ejemplo 37.

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

ES 2 311 702 T3

1,0 g/l	Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)
6,0 g/l	ácido nítrico (42 Be)
5 2,25 g/l	ácido hexafluorozircónico (aprox. 990 ppm de Zr y 1200 ppm de F)
20,5 g/l	nitrato de calcio (aprox. 5000 ppm de Ca)
10 3,2 g/l	nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 1000 ppm de Ce)

Las composiciones preparadas se usaron para el tratamiento de dos conjuntos de paneles de acero laminado en frío y electrolgalvanizados que representaban los ejemplos 49 y 50, como sigue:

15 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

20 (b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

25 (d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

30 (f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

35 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 8.

TABLA 8

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
49	1,3	2	9,7	17,7
50	1,7	2,7	5,1	10,5

55 Los resultados de la tabla 8 demuestran que incluir un metal de tierras raras en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión proporciona resistencia a la corrosión adicional. Por ejemplo, una comparación de los ejemplos 49-50 con el ejemplo 39 demuestra que los paneles de prueba tratados con una disolución de tratamiento de fosfato de hierro seguido por tratamiento con un revestimiento de conversión de la presente invención que incluye una sal de cerio proporciona mejor resistencia a la corrosión en comparación con paneles de prueba tratados con una disolución de tratamiento de fosfato de hierro seguido por tratamiento con un revestimiento de conversión de la presente invención que no incluye una sal de cerio, con un cambio drástico en la resistencia a la corrosión para los paneles electrolgalvanizados.

65 Los ejemplos 51- demuestran los resultados obtenidos con revestimientos de conversión según la presente invención que incluyen silicio como átomo central del compuesto de fluoruro metálico complejo, con o sin pretratamientos con fosfato de hierro y tratamientos posteriores con cerio.

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 51

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

5 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,7.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 780 ppm de Si y 3200 ppm de F)

10 32,8 g/l nitrato de calcio (aprox. 8000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

15 Ejemplo 52

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

20 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,4.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 780 ppm de Si y 3200 ppm de F)

25 16,4 g/l nitrato de calcio (aprox. 4000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

30 Las composiciones de los ejemplos 51-52 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

35 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

40 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

45 (e) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(f) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

50 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 9.

55 Ejemplo 53

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

60 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,7.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 800 ppm de Si y 3200 ppm de F)

65 32,8 g/l nitrato de calcio (aprox. 8000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

ES 2 311 702 T3

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 1,6 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 500 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 4,0.

5 Ejemplo 54

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

10 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,4.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 800 ppm de Si y 3200 ppm de F)

15 16,4 g/l nitrato de calcio (aprox. 4000 ppm de Ca)

0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

20 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 6,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 2000 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 4,0.

Ejemplo 55

25 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,8.

30 2,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 390 ppm de Si y 1.600 ppm de F)

8,2 g/l nitrato de calcio (aprox. 2.000 ppm de Ca)

35 1,0 g/l polisilicato de sodio (aprox. 1.000 ppm de $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

0,4 g/l cloruro de estaño (II) dihidratado (aprox. 200 ppm de Sn (II))

40 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 6,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 2000 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 5,6.

Ejemplo 56

45 Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,3.

50 4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 780 ppm de Si y 3.200 ppm de F)

32,8 g/l nitrato de calcio (aprox. 8.000 ppm de Ca)

55 0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 6,2 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 2000 ppm de Ce). La disolución era estable con un pH de 5,0.

60 Las composiciones de los ejemplos 53-56 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrolgalvanizados, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60° C durante 1 minuto;

ES 2 311 702 T3

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

5 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio de los ejemplos a temperatura ambiente durante 1 minuto;

10 (e) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(f) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

15 (g) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

20 Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba recubiertos tal cual usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Ejemplo 57

25 (Ejemplo de referencia que no es según la presente invención)

Se preparó un fosfato de hierro en agua corriente como sigue:

30 40 ml/l Chemfos 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)
0,3 g/l bifluoruro de amonio
1,5 ml/l tampón Chemfil (disponible de PPG Industries, Inc.)
35 pH=3,9

Se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

40 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,6.

4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 780 ppm de Si y 3.200 ppm de F)
45 7,7 g/l nitrato de calcio (aprox. 1.500 ppm de Ca)

50 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 1,6 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 500 ppm de Ce).

Ejemplo 58

Se preparó un fosfato de hierro como en el ejemplo 57.

55 Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de conversión en agua desionizada como sigue:

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el orden enumerado a continuación para proporcionar una disolución estable con un pH = 1,6.

60 4,0 g/l ácido hexafluorosilícico (aprox. 780 ppm de Si y 3.200 ppm de F)
32,8 g/l nitrato de calcio (aprox. 8.000 ppm de Ca)
65 0,25 g/l Advera 401 (aluminosilicato - zeolita)

ES 2 311 702 T3

Por separado, se preparó una disolución de revestimiento de cerio en agua desionizada, incluyendo 1,6 g/l de nitrato de cerio, hexahidratado (aprox. 500 ppm de Ce).

Las composiciones de los ejemplos 57-58 se usaron como revestimientos de conversión para tratar paneles de acero laminado en frío y electrogalvanizados, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión de los ejemplos a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio de los ejemplos a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos; (g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. con el nombre ED-6650.

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba de los ejemplos 51-58 usando una inmersión salina de Honda de 10 días, como se conoce en la técnica, para evaluar la resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 9.

TABLA 9

EJEMPLO	RENDIMIENTO CON INMERSIÓN SALINA (10 DÍAS)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)	FLUENCIA PROM. (mm)	FLUENCIA MÁX. (mm)
51	7,5	15,3	3,7	11,2
52	7,6	23,2	7,2	16,7
53	3,8	5,7	3,6	9,0
54	2,0	4,5	8,7	17,3
55	6,2	10,1	4,4	9,7
56	3,8	6,2	2,6	5,0
57	5,4	7,0	7,5	15,3
58	4,0	6,7	7,8	15,3

Los resultados de la tabla 9 demuestran que los revestimientos de conversión que incluyen silicio proporcionan una resistencia a la corrosión mejorada con respecto a los revestimientos de conversión de la técnica anterior, particularmente cuando se usan con disoluciones de pretratamiento de fosfato de hierro y/o disoluciones de tratamiento posterior de cerio.

ES 2 311 702 T3

Ejemplos 59-61

Los ejemplos 60 y 61 representan el tratamiento de un sustrato metálico según la presente invención que implica poner en contacto el sustrato con una disolución de fosfato de hierro que contiene ion estannoso, seguido por poner en contacto con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión y luego con una disolución que contiene cerio. El ejemplo 59 representa el tratamiento análogo de un sustrato metálico en el que la disolución de fosfato de hierro no contiene ion estannoso.

Ejemplo 59

Para este ejemplo, se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrolgalvanizados con el fosfato de hierro del ejemplo 37, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego con la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. como ED-6650.

Ejemplo 60

Este ejemplo describe la preparación de una disolución de fosfato de hierro a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en agua corriente como sigue:

40 m/l CHEMFOS 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)

0,3 g/l bifluoruro de amonio

1,5 ml/l tampón CHEMFIL (disponible de PPG Industries, Inc.)

0,2 g/l cloruro estannoso, dihidratado

La disolución resultante tenía un pH de 3,5.

Se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrolgalvanizados con esta disolución de fosfato de hierro, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino (CHEMKLEEN 163 disponible de PPG Industries, Inc.) al 2% en volumen, que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

ES 2 311 702 T3

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

5 (d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

10 (f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

15 (h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con un catódico sin plomo como ED-6650.

Ejemplo 61

20 Este ejemplo describe la preparación de una disolución de fosfato de hierro a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en agua corriente como sigue:

40 ml/l CHEMFOS 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)

25 0,3 g/l bifluoruro de amonio

1,5 ml/l tampón CHEMFIL (disponible de PPG Industries, Inc.)

30 0,1 g/l cloruro estannoso, dihidratado

La disolución resultante tenía un pH de 3,5.

35 Se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrogalvanizados con esta disolución de fosfato de hierro, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

40 (a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("Chemkleen 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

45 (c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

50 (e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

55 (g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

60 (h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. como ED-6650; se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba revestido según se describió anteriormente para determinar la resistencia a la corrosión usando el método de prueba de la norma SAE J2334 (80 ciclos), como se conoce en la técnica. Los resultados de la prueba se presentan en la siguiente tabla 10.

65

TABLA 10

EJEMPLO	Resistencia a la corrosión: NORMA SAE J2334 (80 ciclos)			
	ACERO LAMINADO EN FRÍO		ELECTROGALVANIZADO	
	Fluencia prom. (mm)	Fluencia máx. (mm)	Fluencia prom. (mm)	Fluencia máx. (mm)
59	6,3	9,2	2,4	3,8
60	6,7	9,0	2,3	3,7
61	5,3	9,3	2,8	3,8

Ejemplos 62-64

Los ejemplos 63 y 64 representan el tratamiento de un sustrato metálico según la presente invención que implica poner en contacto con una disolución de fosfato de hierro que contiene ion estannoso, seguido por poner en contacto con una disolución de tratamiento de revestimiento de conversión y luego con una disolución de cerio. El ejemplo 62 representa el tratamiento análogo de un sustrato metálico en el que la disolución de fosfato de hierro no contiene ion estannoso.

Ejemplo 62

Se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrogalvanizados con el fosfato de hierro del ejemplo 37, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino ("CHEMKLEEN 163" disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. como ED-6650;

(i) revestimiento superior: los paneles de prueba se pintaron entonces con un sistema de revestimiento superior de capa de imprimación/base/transparente (DPX 1809 B-1/HWB 83542 B-1/DCT 50002H, todo disponible de PPG Industries, Inc.).

ES 2 311 702 T3

Ejemplo 63

Este ejemplo describe la preparación de una disolución de fosfato de hierro a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en agua corriente como sigue:

- 40 ml/l CHEMFOS 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)
- 0,3 g/l bifluoruro de amonio
- 1,5 ml/l tampón CHEMFIL (disponible de PPG Industries, Inc.)
- 0,2 g/l cloruro estannoso, dihidratado

La disolución resultante tenía un pH de 3,5.

Se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrogalvanizados con esta disolución de fosfato de hierro, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino (CHEMKLEEN 163 disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. como ED-6650;

(i) revestimiento superior: los paneles de prueba se pintaron entonces con un sistema de revestimiento superior de capa de imprimación/base/transparente (DPX 1809 B-1/HWB 83542 B-1/DCT 50002H, todo disponible de PPG Industries, Inc.).

Ejemplo 64

Este ejemplo describe la preparación de una disolución de fosfato de hierro a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en agua corriente como sigue:

- 40 ml/l CHEMFOS 51 (disponible de PPG Industries, Inc.)
- 0,3 g/l bifluoruro de amonio
- 1,5 ml/l tampón CHEMFIL (disponible de PPG Industries, Inc.)
- 0,1 g/l cloruro estannoso, dihidratado

La disolución resultante tenía un pH de 3,5.

Se trataron paneles de prueba de acero laminado en frío y electrogalvanizados con esta disolución de fosfato de hierro, seguido por tratamiento con la disolución de revestimiento de conversión del ejemplo 34 y luego la disolución de cerio de los ejemplos 34-36, como sigue:

ES 2 311 702 T3

(a) desgrasado: los paneles de prueba se limpiaron en primer lugar usando un agente de desgrasado alcalino (CHEMKLEEN 163 disponible de PPG Industries, Inc. al 2% en volumen) que se pulverizó sobre los sustratos metálicos a 60°C durante 1 minuto;

(b) aclarado: los paneles de prueba se aclararon entonces con agua corriente a temperatura ambiente durante 15-30 segundos;

(c) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de fosfato de hierro a 49°C durante 2 minutos;

(d) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de revestimiento de conversión a temperatura ambiente durante 2 minutos;

(e) revestimiento: los paneles de prueba se sumergieron en la disolución de tratamiento de cerio a temperatura ambiente durante 1 minuto;

(f) aclarado: los paneles de prueba se aclararon con agua desionizada durante 30 segundos;

(g) secado: los paneles de prueba se secaron entonces con una pistola de aire caliente durante aproximadamente 10 minutos;

(h) electrorrevestimiento: los paneles de prueba se pintaron con una composición de electrorrevestimiento catódico sin plomo, disponible de PPG Industries, Inc. como ED-6650;

(i) revestimiento superior: los paneles de prueba se pintaron entonces con un sistema de revestimiento superior de capa de imprimación/base/transparente (DPX 1809 B-1/HWB 83542 B-1/DCT 50002H, todo disponible de PPG Industries, Inc.).

Se sometió a prueba cada uno de los paneles de prueba preparados según se describió anteriormente usando el método de prueba GM9071P, como se conoce en la técnica, para evaluar la adhesión de la pintura. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 11.

TABLA 11

EJEMPLO	Método de prueba de adhesión: GM9071P	
	ACERO LAMINADO EN FRÍO	ELECTROGALVANIZADO
	Pérdida de pintura (%)	Pérdida de pintura (%)
	< 5	25-30
71	< 5	< 5
72	< 5	< 5

Los resultados de la prueba presentados en las tablas 12 y 13 anteriores ilustran que la inclusión de ion estannoso en las disoluciones de fosfato de hierro útiles en los procedimientos de la presente invención proporcionan una mejora de las adhesiones de pintura sin tener un impacto sobre la resistencia a la corrosión de los sistemas de revestimiento aplicados posteriormente.

Aunque se ha descrito la invención en cuanto a realizaciones preferidas, ha de entenderse que resultarán evidentes diversas modificaciones de las mismas a los expertos en la técnica con la lectura de la memoria descriptiva. Por tanto, ha de entenderse que la invención dada a conocer en el presente documento pretende englobar tales modificaciones para que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa para pretratar y depositar un revestimiento cristalino sobre sustratos metálicos que comprende:

a) desde aproximadamente 1.500 ppm hasta aproximadamente 55.000 ppm basándose en la composición acuosa, de un ion metálico disuelto del grupo IIA;

b) desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 200.000 ppm basándose en la composición acuosa, de un ion de fluoruro metálico complejo disuelto en el que el átomo metálico se selecciona de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, grupo VA y grupo VB; y

c) agua,

en la que la composición está sustancialmente libre de precipitado de fluoruro metálico del grupo IIA, mediante lo cual la composición acuosa comprende una sal metálica formadora de complejos diferente del ion de fluoruro metálico complejo, en el que la sal metálica formadora de complejos puede complejar iones fluoruro libres para evitar una reacción de precipitación con el ion metálico del grupo IIA.

2. Una composición acuosa según la reivindicación 1, en la que el átomo metálico de dicha sal metálica formadora de complejos se selecciona del grupo constituido por titanio, zirconio y silicio.

3. Una composición acuosa según la reivindicación 2, en la que dicha sal metálica formadora de complejos se selecciona del grupo constituido por metasilicato de sodio, polisilicato, zeolitas (aluminosilicatos), nitrato de zirconilo, sulfato de titanilo, tetrafluorozirconato, tetrafluorotitanato.

4. Una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente iones ferrosos, iones férricos y/o iones cinc en un intervalo de aproximadamente 10-2.000 ppm.

5. Una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho ion metálico disuelto del grupo IIA se selecciona del grupo constituido por calcio, magnesio, berilio, estroncio y bario.

6. Una composición acuosa según la reivindicación 5, en la que dicho ion metálico disuelto del grupo IIA es calcio.

7. Una composición acuosa como en las reivindicaciones anteriores, en la que el átomo metálico de dicho ion de fluoruro metálico complejo se selecciona del grupo constituido por silicio, zirconio y titanio.

8. Una composición acuosa según la reivindicación 7, en la que dicho ion de fluoruro metálico complejo se selecciona del grupo constituido por hexafluorosilicato, hexafluorozirconato y hexafluorotitanato.

9. Una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho ion metálico disuelto del grupo IIA se proporciona en una cantidad desde aproximadamente 2.000 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm.

10. Una composición acuosa según la reivindicación 1, en la que dicho ion de fluoruro metálico complejo disuelto se proporciona en una cantidad desde aproximadamente 1.000 ppm hasta aproximadamente 80.000 ppm.

11. Una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición tiene un pH desde aproximadamente 0,0 hasta aproximadamente 5,0.

12. Una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un metal de tierras raras.

13. Una composición acuosa según la reivindicación 12, en la que dicho metal de tierras raras comprende cerio.

14. Un procedimiento para revestir un sustrato metálico que comprende:

a) poner en contacto un sustrato metálico con una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, que comprende además la etapa de tratar el sustrato metálico con un agente de activación superficial antes de dicha etapa a) de puesta en contacto.

16. Un procedimiento según la reivindicación 14, que comprende además una etapa de aclarado con una composición sellante o de aclarado posterior orgánica o inorgánica después de la etapa a) de puesta en contacto.

ES 2 311 702 T3

17. Un procedimiento para revestir un sustrato metálico que comprende:

a) poner en contacto un sustrato metálico con una composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1-11; y

b) poner en contacto dicha superficie metálica con una disolución acuosa de un metal de tierras raras.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicha disolución acuosa de un metal de tierras raras comprende una sal ácida de un metal de tierras raras.

19. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicho metal de tierras raras es cerio.

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicha disolución acuosa de un metal de tierras raras comprende nitrato de cerio.

21. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el metal de tierras raras está presente en la disolución acuosa de b) en una cantidad que oscila entre aproximadamente 50 partes por millón y aproximadamente 5.000 partes por millón de ion metálico de tierras raras.

22. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 y 19-21, mediante lo cual la superficie metálica se pone en contacto con una composición a base de fosfato antes de la etapa a) de puesta en contacto.

23. Un procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha composición a base de fosfato se selecciona del grupo constituido por fosfato de cinc, fosfato de calcio y cinc, fosfato de hierro y fosfato de manganeso.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicha composición a base de fosfato es fosfato de hierro.

25. Un procedimiento según la reivindicación 24, en el que dicha composición de fosfato de hierro comprende ion estannoso en una cantidad que oscila entre aproximadamente 10 partes por millón y aproximadamente 500 partes por millón.

26. Un procedimiento de preparación de una composición acuosa según la reivindicación 1, que comprende:

a) añadir a agua un compuesto de fluoruro metálico complejo en el que el átomo metálico se selecciona de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, grupo VA, grupo VB;

b) añadir una sal metálica formadora de complejos diferente del ion de fluoruro metálico complejo en una cantidad que puede reaccionar con cualquier ion fluoruro libre procedente del compuesto de fluoruro metálico complejo; y

c) añadir un compuesto metálico del grupo IIA,

en el que la composición está sustancialmente libre de fluoruro metálico del grupo IIA precipitado.

27. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho compuesto de fluoruro metálico complejo se añade en una cantidad desde aproximadamente 0,1 g/l hasta 200 g/l basándose en la composición acuosa.

28. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicha sal metálica formadora de complejos se añade en una cantidad desde aproximadamente 0,05 g/l hasta aproximadamente 6,0 g/l basándose en la composición acuosa.

29. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho compuesto metálico del grupo IIA se proporciona en una cantidad desde aproximadamente 1,5 g/l hasta 55,0 g/l basándose en la composición acuosa.

30. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicha composición tiene un pH desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 5,0.

31. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho compuesto metálico del grupo IIA incluye un átomo metálico seleccionado del grupo constituido por calcio, magnesio, berilio, estroncio y bario.

32. Un procedimiento según la reivindicación 31, en el que dicho compuesto metálico del grupo IIA es nitrato de calcio.

33. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicho compuesto de fluoruro metálico complejo se selecciona del grupo constituido por ácido hexafluorosilícico, ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico y sus sales solubles.

34. Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que dicha sal metálica formadora de complejos se selecciona del grupo constituido por metasilicato de sodio, polisilicato, zeolitas (aluminosilicatos), nitrato de zirconilo, sulfato de titanilo, tetrafluorozirconato, tetrafluorotitanato.