

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 440**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C25D 11/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2005 E 05851687 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1848841**

54 Título: **Composición y procedimiento para preparar revestimientos de cromo-circonio sobre sustratos metálicos**

30 Prioridad:

**15.02.2005 US 58715**

**15.02.2005 US 76106**

**21.04.2005 US 116166**

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

**16.07.2013**

73 Titular/es:

**THE UNITED STATES OF AMERICA AS  
REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE  
NAVY (100.0%)  
BUILDING 435, SUITE A, NAVAL AIR WARFARE  
CENTER AIRCRAFT DIVISION, 47076 LILJ  
PATUXENT RIVER, MD 20670-1550, US**

72 Inventor/es:

**MATZDORF, CRAIG, A.;  
NICKERSON, JR., WILLIAM, C. y  
GREEN, JAMES, L.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 413 440 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**

Composición y procedimiento para preparar revestimientos de cromo-circonio sobre sustratos metálicos

**Origen de la invención**

5 La invención descrita en la presente memoria fue hecha por empleado(s) del Gobierno de Estados Unidos y puede ser fabricada y usada por o para el Gobierno con fines gubernamentales sin el pago de ningún derecho de autor sobre la misma o para la misma.

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 Esta invención se refiere a composiciones y a un procedimiento para usar dichas composiciones para preparar revestimientos de cromo-circonio sobre diversos sustratos metálicos. El procedimiento comprende tratar los sustratos metálicos con cantidades eficaces de una disolución acuosa ácida que contiene al menos un compuesto de cromo trivalente, al menos un fluorocirconato, al menos un compuesto carboxílico y/o al menos un compuesto polihidroxilado, y opcionalmente cantidades eficaces de compuestos fluorometálicos, que incluyen compuestos de cinc divalente, tensioactivos, agentes humectantes y/o espesantes. Más específicamente, esta invención se refiere a disoluciones acuosas ácidas estables y al procedimiento para tratar diversos sustratos metálicos, que incluyen sustratos metálicos prerrevestidos, para mejorar la unión por adhesión a los sustratos y las propiedades de resistencia a la corrosión. El procedimiento comprende tratar los sustratos metálicos con una disolución acuosa ácida estable que contiene cantidades eficaces de al menos un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, al menos un fluorocirconato soluble en agua, y al menos un compuesto carboxílico y/o compuesto polihidroxilado soluble en agua. Además, otros compuestos que se pueden añadir a las disoluciones ácidas en cantidades pequeñas pero eficaces incluyen al menos un compuesto fluorometálico soluble en agua, compuestos de cinc divalente, y cantidades eficaces de espesantes solubles en agua y/o tensioactivos solubles en agua.

25 Esta invención comprende un intervalo de disoluciones o composiciones acuosas de productos químicos específicos, y procedimientos para depositar revestimientos derivados de estos productos químicos sobre diversos sustratos metálicos, que incluyen sustratos metálicos revestidos preexistentes. Por ejemplo, las composiciones o disoluciones pueden ser utilizadas para revestir aluminio y revestimientos de conversión de aleaciones de aluminio para mejorar la protección frente a la corrosión y la adhesión de pinturas; para sellar revestimientos anódicos para mejorar su protección frente a la corrosión; para el tratamiento de titanio y aleaciones de titanio para una adhesión de pinturas mejorada; para el tratamiento de aleaciones de magnesio para una adhesión de pinturas mejorada y protección frente a la corrosión; para revestir acero para una adhesión de pinturas e inhibición de la oxidación mejoradas; y para el post-tratamiento de revestimientos de fosfato, revestimientos sacrificiales de cinc, cinc-níquel, estaño-cinc y cadmio sobre aleaciones de hierro y otros sustratos metálicos, p.ej., acero, para una adhesión de pinturas y protección frente a la corrosión mejoradas.

35 Muchas de las disoluciones actuales para pretratamiento, post-tratamiento y sellado están basadas en el uso de la química del cromo hexavalente. El cromo hexavalente es altamente tóxico y un conocido carcinógeno. Como resultado, las disoluciones usadas para depositar estos revestimientos, y los revestimientos en sí, son tóxicos. Estas películas o revestimientos de cromo hexavalente, sin embargo, dan una adhesión de pinturas sobresaliente, buena resistencia a la corrosión, baja resistencia eléctrica, y pueden ser aplicadas fácilmente por técnicas de inmersión, pulverización o aplicación manual. Sin embargo, las leyes medioambientales, decretos ley y normas locales de seguridad y salud en el trabajo (OSH, por sus siglas en inglés) están impulsando a los usuarios militares y comerciales a la búsqueda de alternativas. Además, el uso de revestimientos de cromo hexavalente se está encareciendo según se van haciendo más estrictas las normas, y los costes llegarán a ser prohibitivos con las restricciones futuras en el Límite de Exposición Permisible (PEL, por sus siglas en inglés) impuestas por la EPA y la OSHA. Además, ciertos procedimientos, como pulverizar disoluciones de cromatos, están prohibidos en algunas instalaciones debido al riesgo para la seguridad y salud en el trabajo, forzando al uso de disoluciones alternativas inferiores a las óptimas. En resumen, los revestimientos de cromo hexavalente son técnicamente sobresalientes, pero desde una perspectiva del coste del ciclo vital, medioambiental y de seguridad y salud en el trabajo, las alternativas son sumamente deseables. Por consiguiente, está en curso una investigación para desarrollar procedimientos alternativos para acabados metálicos que sean técnicamente equivalentes o superiores a los revestimientos de cromo hexavalente sin los inconvenientes para el medio ambiente y para la salud.

55 La solicitud de patente internacional WO 03/040431 A, la solicitud de patente internacional WO 03/040437 A y la patente de EE.UU. B1-6.669.764 describen procedimientos y composiciones para tratar superficies metálicas como acero revestido con cadmio, aluminio, aluminio anodizado y sus aleaciones. Las composiciones comprenden una disolución acuosa ácida que tiene un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 4,5 o de 2,5 a 5,5, que contiene sales de cromo trivalente, un hexafluorocirconato de metal alcalino, compuestos de cinc divalente, un fluorocompuesto de metal alcalino y cantidades eficaces de espesantes y/o tensioactivos y/o agentes humectantes solubles en agua.

La patente de EE.UU. A-4.578.122 describe una composición y un procedimiento para pasivar superficies metálicas usando una disolución acuosa ácida que contiene iones de cromo trivalente e iones nitrato como agente oxidante.

Para comunicar una transparencia y dureza inicial incrementadas a una película gelatinosa de cromato depositada sobre la superficie metálica tratada se pueden añadir ácidos carboxílicos orgánicos.

Muchas de estas alternativas, independientemente de la composición y los métodos de aplicación, tienen tendencia a precipitar material sólido de la disolución, especialmente después de una utilización intensa. Esta precipitación puede, con el tiempo, debilitar la eficacia de la disolución de revestimiento, ya que los compuestos activos precipitan como sólidos insolubles. Adicionalmente, las precipitaciones de sólidos tienen el potencial de atascar filtros, tuberías y bombas, tanto para las aplicaciones de inmersión como de pulverización. Por lo tanto, se necesitan mejores composiciones para estabilizar las disoluciones ácidas para su almacenamiento, y aplicaciones de proceso que no interfieran con el procedimiento de deposición o el rendimiento posterior del revestimiento depositado.

## 10 Compendio de la invención

Esta invención se refiere a composiciones como se definen en la reivindicación 10 y procedimientos para preparar revestimientos resistentes a la corrosión sobre diversos sustratos metálicos, que incluyen sustratos metálicos prerrevestidos tales como revestimientos de fosfato o revestimientos anodizados como se definen en la reivindicación 1. Esta invención se puede utilizar para mejorar la adhesión de revestimientos tales como pintura a la superficie metálica, y para mejorar las propiedades de inhibición de la corrosión de superficies metálicas tales como aluminio, acero, superficies galvanizadas y similares. Las disoluciones ácidas de esta invención también comprenden una cantidad eficaz de al menos un agente o compuesto estabilizante soluble en agua que consiste en compuestos polihidroxilados y/o compuestos carboxílicos solubles en agua que contienen uno o más grupos funcionales carboxílicos que tienen la fórmula general R-COO-, en donde R es hidrógeno o un radical orgánico o grupo funcional de bajo peso molecular. Los estabilizantes, es decir, los compuestos carboxílicos, se pueden usar en la forma de sus ácidos o sales. En algunos casos, las sales de los estabilizantes carboxílicos rinden mejor que sus ácidos. Por ejemplo, los ácidos orgánicos tales como el fórmico, acético, glicólico, propiónico, cítrico y otros ácidos carboxílicos de cadena corta o de bajo peso molecular, que amortiguan por naturaleza en el intervalo de pH débilmente ácido, se pueden utilizar como estabilizantes de la disolución. La ventaja de añadir los estabilizantes polihidroxilados o carboxílicos a la disolución ácida es la mejora en la vida útil y estabilidad de trabajo de las disoluciones. Las disoluciones ácidas, con la adición de los agentes estabilizantes, no tuvieron sustancialmente precipitación después de más que veinticuatro meses de evaluación de la vida útil, y sin ninguna degradación del rendimiento del revestimiento una vez depositado. Las Figs. 1-6 muestran el rendimiento mejorado de aleaciones de aluminio revestidas con la composición descrita por esta invención, en comparación con revestimientos convencionales sin los compuestos estabilizantes.

Es por lo tanto un objeto de esta invención proporcionar una disolución acuosa ácida estable que comprende compuestos de cromo trivalente, fluorocirconatos, compuestos polihidroxilados y/o compuestos carboxílicos para revestir sustratos metálicos, incluyendo sustratos prerrevestidos, para mejorar la adhesión y las propiedades de resistencia a la corrosión.

Es otro objeto de esta invención proporcionar una disolución acuosa ácida estable que tiene un pH que varía de aproximadamente 1,0 a 5,5, que comprende compuestos de cromo trivalente, fluorocirconatos y al menos un compuesto polihidroxilado y/o compuesto carboxílico para tratar sustratos metálicos con o sin un revestimiento preexistente.

Es otro objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para tratar sustratos metálicos para proporcionar revestimientos con un color identificable, buena adhesión y resistencia a la corrosión mejorada.

Es un objeto adicional de esta invención proporcionar una disolución acuosa ácida estable que tiene un pH que varía de aproximadamente 1,0 a 5,5, que comprende compuestos de cromo trivalente, hexafluorocirconatos y al menos un compuesto carboxílico o polihidroxilado para tratar sustratos metálicos a temperaturas ambiente o más altas, en donde dicha disolución ácida no contiene sustancialmente cromo hexavalente.

Estos y otros objetos de la invención llegarán a ser evidentes por referencia a la descripción detallada cuando se considere conjuntamente con las FIGS. 1 a 6 (fotos) acompañantes.

### Descripción de los dibujos

La Fig. 1 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio (AA2024T3) con el revestimiento de conversión derivado de una composición (TCP/R-COO-) como la del Ejemplo 4 de esta invención. El fondo del panel no se trató.

La Fig. 2 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio (AA2024T3) con un revestimiento de conversión derivado de una composición convencional (TCP) sin un estabilizante carboxílico (R-COO-). El fondo del panel no se trató.

La Fig. 3 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio (AA7075T6) con un revestimiento de conversión derivado de una composición (TCP/R-COO-) como la del Ejemplo 4 de esta invención. El fondo del panel no se trató.

La Fig. 4 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio (AA7075T6) con un revestimiento de conversión derivado de una composición convencional (TCP) sin un estabilizante carboxílico (R-COO-). El fondo del panel no se trató.

5 La Fig. 5 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio con un revestimiento derivado de una disolución acuosa ácida (pH 3,55) de esta invención que contenía 0,1 moles de glicerol por litro de disolución después de 25 días en niebla salina neutra.

La Fig. 6 (foto) muestra el rendimiento frente a la corrosión de un panel de aleación de aluminio con un revestimiento derivado de una disolución acuosa ácida (pH 3,90) de esta invención que contenía 0,1 moles de glicerol por litro de disolución después de 25 días en una niebla salina neutra. El fondo de los paneles (Fig. 5 y 6) no se trató.

## 10 Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a disoluciones acuosas ácidas estables y al procedimiento para usar dichas disoluciones acuosas, que tienen un pH que varía de aproximadamente 1,0 a 5,5, y preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 4,5 o 3,4 a 4,0, para preparar revestimientos de circonio-cromo tales como revestimientos de conversión sobre sustratos metálicos que incluyen, por ejemplo, sustratos prerrevestidos, p.ej. aluminio anodizado o sustratos revestidos con fosfato, para mejorar la unión por adhesión y las propiedades de resistencia a la corrosión del metal. Los revestimientos de fosfato incluyen cualesquiera revestimientos conocidos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, revestimientos de fosfato de cinc, fosfato de hierro, fosfatos de manganeso y revestimientos de fosfatos mixtos de calcio y cinc. El procedimiento comprende usar la disolución acuosa ácida a temperaturas que varían hasta aproximadamente 48,9 °C (120 °F) o superiores, p.ej., hasta aproximadamente 93,3 °C (200 °F), que comprende de aproximadamente 0,01 a 100 gramos y preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 22 o 5,0 a 7,0 gramos por litro de la disolución ácida de al menos un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, p.ej., sulfato de cromo, aproximadamente 0,01 a 24 gramos y preferiblemente aproximadamente 1,0 a 12 o 1,0 a 6,0 gramos por litro de la disolución de al menos un fluorocirconato, p.ej. una sal de metal alcalino de  $H_2ZrF_6$ , y de aproximadamente 0,001 a 2,0 y preferiblemente 0,001 a 1,0 o 0,01 a 0,2 moles por litro de la disolución de al menos un agente o compuesto estabilizante soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en compuestos carboxílicos, compuestos polihidroxilados y mezclas de estos compuestos estabilizantes en cualquier proporción. Si se necesita, cada uno de los compuestos de esta invención se pueden usar hasta sus límites de solubilidad en las disoluciones acuosas ácidas, dependiendo del sustrato metálico que se trate.

30 Las superficies metálicas tratadas de acuerdo con la presente invención pueden ser cualquier sustrato metálico, incluyendo, por ejemplo, hierro, cinc, magnesio, superficies de acero, incluyendo acero galvanizado, aluminio o aleaciones de los mismos. Virtualmente cualquier superficie metálica, incluyendo superficies metálicas que contengan un revestimiento metálico protector, puede ser tratada con las composiciones de la presente invención.

Después de limpiar y desoxidar o decapar el sustrato metálico, p.ej., sustrato de aluminio, por medio de técnicas mecánicas o químicas convencionales, la disolución ácida de esta invención se aplica a aproximadamente la temperatura ambiente al sustrato metálico por medio de técnicas de inmersión, pulverización o aplicación manual similares al procedimiento usado para tratamientos de metales. El tiempo de residencia en la disolución varía de aproximadamente 1,0 a 60 minutos. Con esta disolución, el tiempo de residencia de 1,0 a 40 o 1,0 a 10 minutos da una película óptima en cuanto al cambio de color, adhesión de pinturas y resistencia a la corrosión. El tiempo de residencia de 1,0 a 10 minutos da un cambio de color apreciable al revestimiento, dependiendo principalmente de la composición química de la disolución acuosa. La disolución sin reaccionar remanente es aclarada posteriormente del sustrato metálico con agua del grifo o desionizada.

En algunos procedimientos, dependiendo de las características físicas del sustrato metálico, p.ej. el tamaño físico de los sustratos de acero o aluminio, la adición de un espesante a la disolución ayuda a la óptima formación de película durante las aplicaciones de pulverización y aplicación manual, ralentizando la evaporación de la disolución. Esto mitiga la formación de depósitos pulverulentos que degradan la adhesión de pinturas. La adición de espesantes también ayuda a una apropiada formación de película durante aplicaciones en grandes áreas, y mitiga el efecto diluyente del agua de aclarado que queda en el sustrato durante el procesamiento de etapas previas. Este rasgo del procedimiento da películas o revestimientos que no tienen manchas, y son una mejora tanto en la coloración como en la protección frente a la corrosión. Los espesantes solubles en agua tales como los compuestos de celulosa pueden estar presentes en la disolución acuosa ácida en cantidades que varían de aproximadamente 0,0 a 20 gramos por litro y preferiblemente 0,5 a 10 gramos, p.ej., aproximadamente 0,1 a 5,0 gramos por litro de la disolución acuosa. Además, dependiendo de las características de los sustratos metálicos, se puede añadir a la disolución ácida una cantidad eficaz pero pequeña de al menos un tensioactivo o agente humectante soluble en agua, en cantidades que varían de aproximadamente 0,0 a 20 gramos y preferiblemente de 0,5 a 10 gramos, p.ej., 0,1 a 5,0 gramos por litro de la disolución ácida. Hay muchos tensioactivos solubles en agua conocidos en la técnica anterior, y por lo tanto para los fines de esta invención los tensioactivos se pueden seleccionar del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, catiónicos y aniónicos.

El cromo trivalente se añade a la disolución como un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, bien como un líquido o bien como un sólido, y preferiblemente como una sal de cromo trivalente. Específicamente, al formular las

disoluciones acuosas ácidas de esta invención, la sal de cromo se puede añadir convenientemente a la disolución en su forma soluble en agua, en donde la valencia del cromo es más 3. Por ejemplo, algunos de los compuestos de cromo preferidos se incorporan en la disolución en la forma de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  y cualesquiera mezclas de estos compuestos. Una concentración de sal de cromo trivalente preferida está dentro del intervalo de aproximadamente 5,0 a 7,0 gramos por litro de la disolución acuosa. Se ha encontrado que se obtienen resultados particularmente buenos a partir de estos procedimientos cuando el compuesto de cromo trivalente está presente en la disolución en los intervalos preferidos.

Las disoluciones ácidas pueden contener al menos un compuesto de cinc divalente para proporcionar color y mejorar también la protección frente a la corrosión del metal cuando se compara con otros tratamientos o composiciones que no contienen cinc. La cantidad de los compuestos de cinc puede ser variada para ajustar el color comunicado al revestimiento, de 0,0 a 20 gramos hasta tan poco como aproximadamente 0,001 gramos por litro hasta 10 gramos por litro, p.ej. 0,5 a 2,0 gramos de catión  $\text{Zn}^{2+}$ . El cinc divalente puede ser suministrado por cualquier compuesto químico, p.ej., sal, que se disuelva en agua a la concentración requerida y sea compatible con los otros componentes en la disolución ácida. Los compuestos de cinc divalente que son solubles en agua a las concentraciones requeridas incluyen preferiblemente, por ejemplo, acetato de cinc, telururo de cinc, tetrafluoroborato de cinc, molibdato de cinc, hexafluorosilicato de cinc, sulfato de cinc y similares, o cualquier combinación de los mismos en cualquier proporción. El tratamiento o revestimiento de los sustratos metálicos se puede llevar a cabo a diversas temperaturas, que incluyen temperaturas de la disolución que varían desde la temperatura ambiente, p.ej., desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta aproximadamente  $48,9^\circ\text{C}$  ( $120^\circ\text{F}$ ) o superior hasta  $93,3^\circ\text{C}$  ( $200^\circ\text{F}$ ). Se prefiere la temperatura ambiente, sin embargo, porque esto elimina la necesidad de un equipo de calentamiento. El revestimiento se puede secar por aire mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, secado en estufa, secado por aire forzado, exposición a lámparas de infrarrojos, y similares.

Los siguientes Ejemplos ilustran las disoluciones ácidas estables de esta invención, y el método de uso de las disoluciones para proporcionar reconocimiento del color, unión por adhesión mejorada y revestimientos resistentes a la corrosión para sustratos metálicos, que incluyen sustratos metálicos que tienen revestimientos metálicos preexistentes.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Una disolución acuosa ácida estable que tiene un pH que varía de aproximadamente 3,4 a 4,0 para tratar sustratos metálicos para proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión y un color reconocido sobre los mismos comprende, por litro de disolución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico, aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio, aproximadamente 1,0 gramos de sulfato de cinc, y aproximadamente 0,2 moles por litro de disolución de una sal de metal alcalino de ácido fórmico.

#### Ejemplo 2

Una disolución acuosa ácida estable para revestir sustratos de acero para formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre los mismos comprende, por litro de disolución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico, aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio, y 0,2 moles por litro de disolución de una sal de metal alcalino de ácido cítrico.

#### Ejemplo 3

Una disolución acuosa ácida estable para revestir sustratos de acero para proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión y un color reconocido sobre los mismos que comprende, por litro de disolución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico, aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio, aproximadamente 2,0 gramos de sulfato de cinc divalente y aproximadamente 0,001 moles por litro de disolución de ácido fórmico.

#### Ejemplo 4

Se preparó una disolución estabilizante ácida mejorada a partir de aproximadamente 4,0 gramos por litro de hexafluorocirconato de potasio, aproximadamente 3,0 gramos por litro de sulfato de cromo (III) básico, y aproximadamente 0,01 moles por litro de formiato de potasio. Después de aproximadamente 30 días, el pH de la disolución fue 3,96. Después de aproximadamente 12 meses, el pH de la disolución fue 3,92.

#### Ejemplo 4A

Se preparó una disolución estabilizante ácida mejorada a partir de aproximadamente 4,0 gramos por litro de hexafluorocirconato de potasio, aproximadamente 3,0 gramos por litro de sulfato de cromo (III) básico, y aproximadamente 0,1 moles por litro de glicerol.

## Ejemplo 5

Una disolución que tiene de aproximadamente 0,01 a 10 gramos por litro de hexafluorocirconato de potasio, de aproximadamente 0,01 a 10 gramos por litro de sulfato de cromo trivalente básico, de aproximadamente 0,0 a 10 gramos por litro de un tensioactivo soluble en agua, de aproximadamente 0,0 a 10 gramos por litro de espesante de metilcelulosa, de aproximadamente 0,0 a 5,0 gramos por litro de un compuesto de cinc divalente, y de aproximadamente 0,001 a 0,2 moles por litro de una sal de ácido carboxílico soluble en agua.

## Ejemplo 6

La disolución del Ejemplo 5, en la que la concentración de hexafluorocirconato de potasio es 4,0 gramos por litro, la de sulfato de cromo básico es 3,0 gramos por litro, el compuesto de cinc divalente varía de 0,05 a 2,0 gramos por litro, y la sal de ácido carboxílico soluble en agua varía de 0,005 a 0,01 moles por litro y de 0,0 a 10 gramos por litro de un tensioactivo soluble en agua, de 0,0 a 10 gramos por litro de un espesante de metilcelulosa.

Las fotos (Figs. 1-4) muestran la corrosión y datos de pH de paneles de aluminio con y sin estabilizantes en las disoluciones comparativas. Los sustratos metálicos (AA2024T3) se limpiaron durante aproximadamente 15 minutos en química alcalina suave no silicada, se desoxidaron durante aproximadamente 5 minutos con química de base ferrosa y se trataron en TCP durante aproximadamente 5 minutos. Después se pusieron los paneles en exposición a niebla salina según ASTM B117. Los fondos de los paneles, Figs. 1 y 2 (AA2024T3) no se trataron para demostrar el rendimiento del metal desnudo en comparación con los paneles de aluminio revestidos por conversión tratados con una disolución como la del Ejemplo 4 de esta invención. Los sustratos metálicos (AA7075T6) se limpiaron durante aproximadamente 15 minutos en química alcalina suave no silicada, se desoxidaron durante aproximadamente 5 minutos con química de base ferrosa y se trataron en TCP durante aproximadamente 5 minutos. Después se pusieron los paneles en exposición a niebla salina según ASTM B117. De nuevo, el fondo de los paneles, Figs. 3 y 4 (AA7075T6) no se trató para demostrar la corrosión del metal desnudo en comparación con los paneles de aluminio revestidos por conversión tratados con una disolución como la del Ejemplo 4 de esta invención. El término "niebla salina" es el ensayo de resistencia a la corrosión por pulverización de sal expuesto en ASTM-B117-61.

Los compuestos carboxílicos estabilizantes incluyen ácidos y/o sales de ácidos carboxílicos solubles en agua, que incluyen los ácidos carboxílicos y sales solubles en agua tales como ácidos adípico, cítrico, acético, citracónico, fumárico, glutárico, tartárico, ácido etilendiaminotetraacético y similares, a condición de que la cadena hidrocarbonada sobre el grupo carboxílico no contenga un número significativo de carbonos que disminuyan el grado de solubilidad de los compuestos. Se pueden usar combinaciones de dos o más de las sales y/o ácidos para obtener un pH específico. Por ejemplo, los ácidos y/o sales de peso molecular más bajo tales como formiato o citrato de potasio a concentraciones de al menos 0,001 a 1,0 moles por litro son buenos estabilizantes de uso general. Se obtuvieron resultados particularmente buenos a partir de disoluciones ácidas preparadas añadiendo aproximadamente 0,01 moles por litro de formiato de potasio después de 4 días de la preparación de la disolución inicial. Se obtienen buenos resultados si los agentes estabilizantes son compuestos carboxílicos que contienen tanto grupos hidroxilo como carboxílicos, que incluyen, por ejemplo, compuestos tales como ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácidos glucónicos, ácido glutárico y sus sales.

Además de los compuestos carboxílicos como agentes estabilizantes para las disoluciones, se pueden usar también como estabilizantes pequeñas pero eficaces cantidades de compuestos polihidroxilados en cantidades que varían de aproximadamente 0,001 a 2,0 y preferiblemente de 0,01 a 1,0 moles por litro. Los compuestos incluyen los compuestos trihidroxilados, p.ej., glicerol, y los éteres de alcoholes dihidroxilados, p.ej., éteres de glicol, que incluyen éteres de alquilenglicol, p.ej. éteres de trietilenglicol, éteres de propilenglicol, éteres de tripropilenglicol, éter de dietilenglicol. Otros glicoles incluyen algunos de los compuestos de bajo peso molecular tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, ciclohexanol, y se pueden emplear los poli(oxialquilenglicoles) solubles en agua, p.ej., los poli(oxietileno)- o poli(oxipropileno)glicoles, que tienen pesos moleculares bajos que varían hasta aproximadamente 1.000 para promover la estabilidad y dispersabilidad de los sólidos en el baño o disolución ácida de revestimiento. Otros alcoholes alifáticos di- y trihidroxilados conocidos incluyen los alcanoles inferiores solubles en agua, tales como los alcanoles di- y trihidroxilados que contienen hasta doce átomos de carbono. Esta clase de alcanoles inferiores di- y trihidroxilados pueden incluir glicoles que contienen hasta diez átomos de carbono en el grupo alquileo, p.ej. trimetilenglicol, y los poliglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, y otros polialquilenglicoles en los que el radical alquileo contiene hasta ocho átomos de carbono y preferiblemente de dos a cuatro átomos de carbono. Se pueden usar combinaciones o mezclas de los compuestos estabilizantes carboxílicos y polihidroxilados en la disolución ácida, en cualquier proporción.

Además de los compuestos estabilizantes polihidroxilados y carboxílicos, las disoluciones acuosas ácidas pueden contener pequeñas pero eficaces cantidades de 0,0 a 24 gramos, p.ej., 0,01 a 12 gramos por litro de disolución, de al menos un compuesto fluorometálico, que incluye compuestos tales como hexafluorotitanato, heptafluorotantalato, tetrafluoroborato, hexafluorosilicato y similares.

Al preparar las disoluciones ácidas de esta invención, se pueden añadir tensioactivos solubles en agua conocidos a las disoluciones de cromo trivalente en cantidades que varían de aproximadamente 0 a 20 gramos por litro y

preferiblemente aproximadamente 5,0 a 10 gramos o 1,0 a 5,0 gramos por litro. Los tensioactivos se añaden a la disolución acuosa para proporcionar mejores propiedades humectantes disminuyendo la tensión superficial, asegurando de este modo un completo recubrimiento, y una película más uniforme sobre los sustratos metálicos. Los tensioactivos incluyen al menos un compuesto soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Algunos de los tensioactivos solubles en agua mejor conocidos incluyen la monocarboxilimidoazolina, sales de alquilsulfato de sodio (DUPONOL®), alquilfenol etoxilado o propoxilado (IGEPAL®), alquilsulfonamidas, sulfonatos de alcarilo, alcanolamidas palmíticas (CENTROL®), octilfenilpolietoxietanol (TRITON®), monopalmitato de sorbitán (SPAN®), éter de dodecilfenilpolietilenglicol (TERGITROL®), alquilpirrolidonas, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, sulfonatos de alquilbenceno y mezclas de los mismos. Otros tensioactivos solubles en agua conocidos incluyen, por ejemplo, los etoxilatos de nonilfenol, y aductos de óxido de etileno con aminas grasas; véase la publicación: "Surfactants and Detergent Systems", por John Wiley & Sons, en Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed.

Cuando las grandes superficies no permiten la inmersión, o donde se han de pulverizar superficies verticales, se pueden añadir agentes espesantes para retener la disolución acuosa sobre la superficie durante un tiempo de contacto suficiente. Los espesantes empleados son espesantes solubles en agua inorgánicos o preferiblemente orgánicos conocidos, añadidos a las disoluciones de cromo trivalente en cantidades eficaces, p.ej. a concentraciones suficientes que varían de aproximadamente 0 a 20 gramos por litro y preferiblemente 0,5 a 10 gramos o 1,0 a 5,0 gramos por litro de la disolución ácida. Los ejemplos específicos de algunos espesantes preferidos incluyen los compuestos de celulosa, p.ej. hidroxipropilcelulosa (Klucel), etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, metilcelulosa y mezclas de los mismos. Otros espesantes inorgánicos solubles en agua incluyen sílice coloidal, arcillas tales como bentonita, almidones, goma arábiga, goma tragacanto, agar y diversas combinaciones.

Después de preparar la superficie del sustrato metálico para ser revestida por medio de técnicas convencionales, la disolución se puede aplicar por medio de técnicas de inmersión, pulverización o aplicación manual. Las disoluciones TCP (Procedimiento con Cromo Trivalente, por sus siglas en inglés) de esta invención se pueden usar a temperaturas elevadas que varían hasta 48,9 °C (120 °F) o superiores, p.ej. hasta 93,3 °C (200 °F), y aplicar óptimamente por medio de inmersión para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión de los revestimientos. El tiempo de residencia de la disolución varía de aproximadamente 1 a 60 minutos, y preferiblemente 1,0 a 40 o 1,0 a 10 minutos a aproximadamente 26,7 °C (80 °F) o superior. Después del tiempo de residencia, la disolución remanente se aclara profusamente del sustrato entonces con agua del grifo o desionizada. No son necesarias manipulaciones químicas adicionales de las películas depositadas para un rendimiento excelente. Sin embargo, una aplicación de una disolución oxidante fuerte puede dar una película que tiene resistencia a la corrosión adicional. Se supone que la resistencia a la corrosión adicional es debida a la formación de cromo hexavalente en la película derivado del cromo trivalente. Las disoluciones acuosas pueden ser pulverizadas desde un aparato de pulverización dotado de un recipiente, diseñado para reemplazar los recipientes de inmersión.

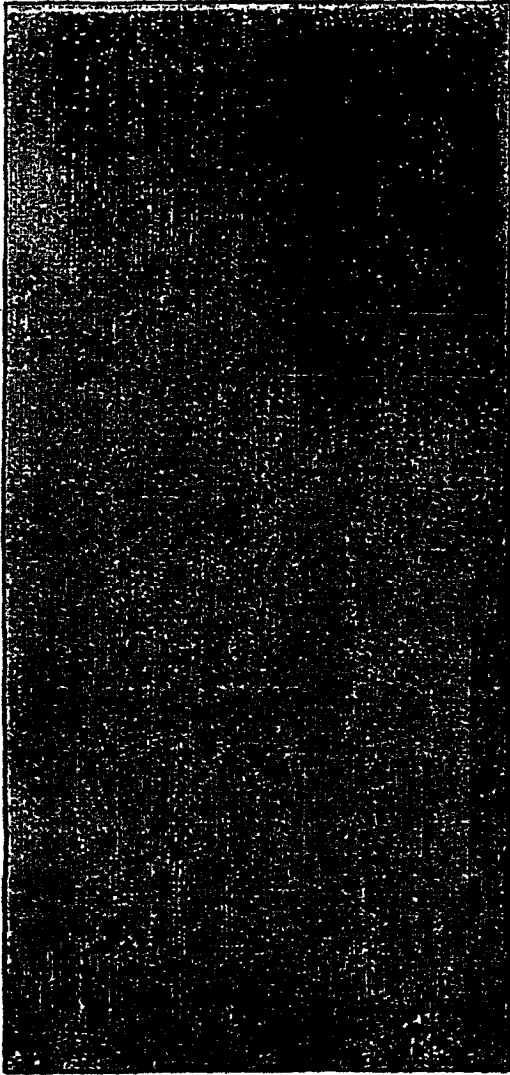
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para revestir sustratos metálicos para mejorar la protección frente a la corrosión y la fuerza de la unión por adhesión, que comprende tratar los sustratos metálicos con cantidades eficaces de una disolución acuosa ácida que tiene un pH que varía de 1,0 a 5,5; comprendiendo dicha disolución acuosa ácida, por litro de disolución, de 0,01 a 100 gramos de al menos un compuesto de cromo trivalente, de 0,01 a 24 gramos de al menos un fluorocirconato, de 0,0 a 20 gramos de compuestos de cinc divalente, de 0,0 a 20 gramos de tensioactivos, de 0,0 a 20 gramos de espesantes, y de 0,001 a 2,0 moles por litro de al menos un compuesto estabilizante seleccionado del grupo que consiste en compuestos polihidroxiados, compuestos carboxílicos y mezclas de los compuestos polihidroxiados y carboxílicos, en donde dichos compuestos polihidroxiados se seleccionan del grupo que consiste en glicerol, éter de metilenglicol, éter de propilenglicol, éter de tripropilenglicol, éter de dietilenglicol, glicol, propilenglicol, butilenglicol, ciclohexanol, poli(oxietilenglicoles) y poli(oxipropilenglicoles) solubles en agua que tienen pesos moleculares que varían hasta aproximadamente 1.000, trimetilenglicol, dietilenglicol, metilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, y polialquilenglicoles en los que el radical alquileo contiene hasta ocho átomos de carbono, y en donde dichos compuestos carboxílicos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos fórmico, acético, propiónico, cítrico, adípico, citracónico, fumárico, glutárico, tartárico, láctico, glicólico, glucónico y etilendiaminotetraacético, y sus sales.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde los sustratos metálicos tienen un revestimiento metálico preexistente sobre los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el sustrato revestido con metal preexistente es al menos uno de un aluminio anodizado y un revestimiento de fosfato.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el sustrato metálico es al menos uno de una aleación de aluminio y una aleación de hierro.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto carboxílico es al menos uno de un compuesto hidroxi-carboxílico, un ácido fórmico, un ácido propiónico y las sales solubles en agua de los mismos.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el compuesto hidroxi-carboxílico es al menos uno de un ácido cítrico, ácido glicólico, ácido glucónico y las sales solubles en agua de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la disolución acuosa ácida contiene de 0,001 a 1,0 moles por litro de ácido fórmico.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto estabilizante es glicerol.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto estabilizante es un compuesto carboxílico que tiene más que un grupo carboxílico funcional por molécula.
10. Composiciones para revestir sustratos metálicos para mejorar la protección frente a la corrosión y la fuerza de la unión por adhesión de dichos sustratos metálicos, que comprenden una disolución acuosa ácida que tiene un pH que varía de 1,0 a 5,5; comprendiendo dicha disolución acuosa ácida, por litro de dicha disolución, de 0,01 a 100 gramos de al menos un compuesto de cromo trivalente, de 0,01 a 24 gramos de al menos un fluorocirconato, de 0,0 a 20 gramos de compuestos de cinc divalente, de 0,0 a 20 gramos de tensioactivos, de 0,0 a 20 gramos de espesantes, y de 0,001 a 2,0 moles por litro de al menos un compuesto estabilizante seleccionado del grupo que consiste en compuestos polihidroxiados, compuestos carboxílicos y mezclas de compuestos polihidroxiados y carboxílicos, en donde dichos compuestos polihidroxiados se seleccionan del grupo que consiste en glicerol, éter de metilenglicol, éter de propilenglicol, éter de tripropilenglicol, éter de dietilenglicol, glicol, propilenglicol, butilenglicol, ciclohexanol, poli(oxietilenglicoles) y poli(oxipropilenglicoles) solubles en agua que tienen pesos moleculares que varían hasta aproximadamente 1.000, trimetilenglicol, dietilenglicol, metilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, y polialquilenglicoles en los que el radical alquileo contiene hasta ocho átomos de carbono, y en donde dichos compuestos carboxílicos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos fórmico, acético, propiónico, cítrico, adípico, citracónico, fumárico, glutárico, tartárico, láctico, glicólico, glucónico y etilendiaminotetraacético, y sus sales.
11. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto estabilizante es un compuesto carboxílico que tiene más que un grupo carboxílico funcional por molécula.
12. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto carboxílico es al menos uno de un ácido hidroxi-carboxílico, ácido fórmico, ácido propiónico y las sales solubles en agua de los mismos.
13. La composición de la reivindicación 12, en donde el compuesto hidroxi-carboxílico es al menos uno de un ácido cítrico, un ácido glicólico, un ácido láctico y las sales solubles en agua de los mismos.
14. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto polihidroxiado es al menos uno de un glicerol y un polialquilenglicol, y el compuesto carboxílico es un ácido carboxílico de bajo peso molecular y las sales solubles

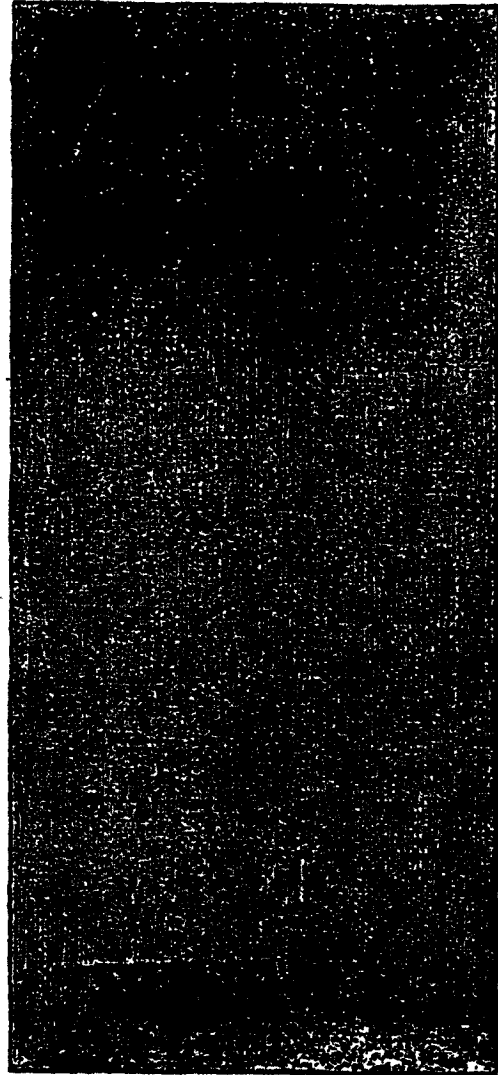


en agua del mismo.

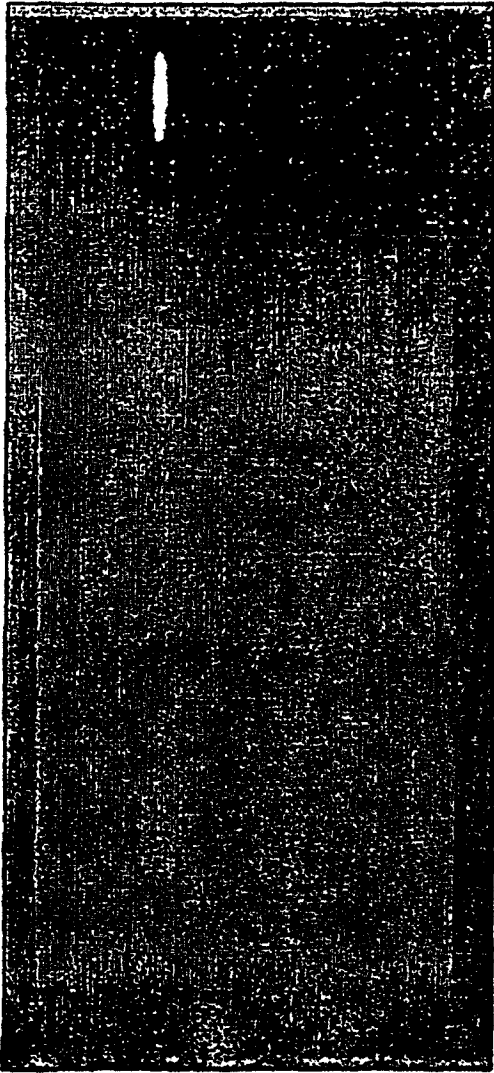
15. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto estabilizante es una mezcla de un ácido carboxílico de bajo peso molecular y un compuesto polihidroxilado.
- 5 16. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto estabilizante es al menos uno de un compuesto polihidroxilado y un compuesto polihidroxilado de bajo peso molecular.
17. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto de cinc divalente está presente en la disolución acuosa en cantidades que varían de 0,5 a 2,0 gramos por litro de disolución.
- 10 18. La composición de la reivindicación 10, en donde el pH varía de 2,5 a 4,5, el compuesto de cromo trivalente varía de 0,01 a 22 gramos, el fluorocirconato es hexafluorocirconato, que varía de 0,01 a 12 gramos, y los compuestos estabilizantes varían de 0,001 a 1,0 moles por litro.
19. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto estabilizante es un ácido carboxílico de bajo peso molecular y las sales solubles en agua del mismo.
20. La composición de la reivindicación 10, en donde el compuesto de cinc divalente varía de 0,001 a 10 gramos.
- 15 21. La composición de la reivindicación 10, en donde los espesantes y/o los tensioactivos varían de 1,0 a 5,0 gramos.
22. La composición de la reivindicación 10, en donde la disolución acuosa ácida contiene de 0,01 a 12 gramos por litro de al menos un compuesto fluorometálico seleccionado del grupo que consiste en fluorotitanatos, fluorotantalatos, fluoroboratos, fluorosilicatos y mezclas de los mismos.
- 20 23. La composición de la reivindicación 22, en donde el compuesto fluorometálico es al menos uno de un fluorosilicato y un fluoroborato, y el fluorocirconato es hexafluorocirconato.



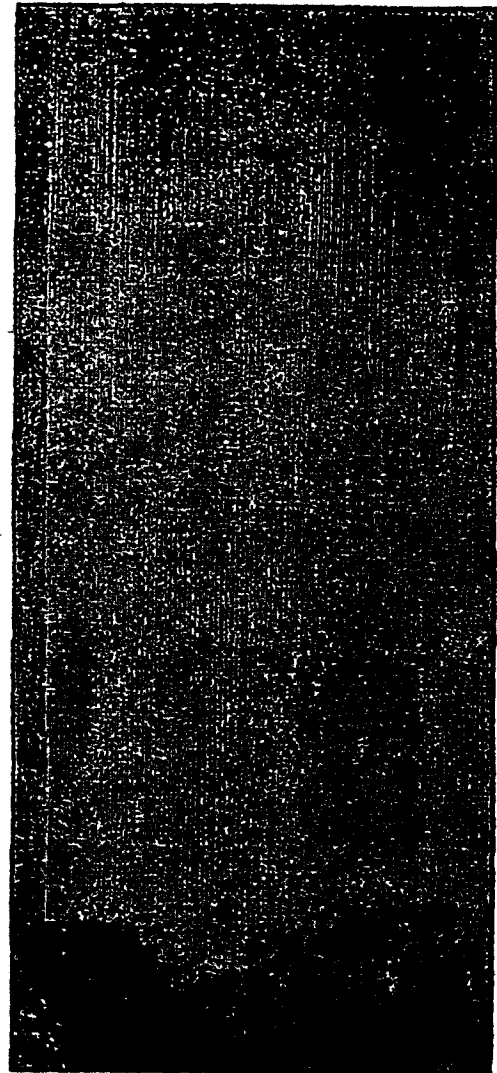
**FIG-1**



**FIG-2**

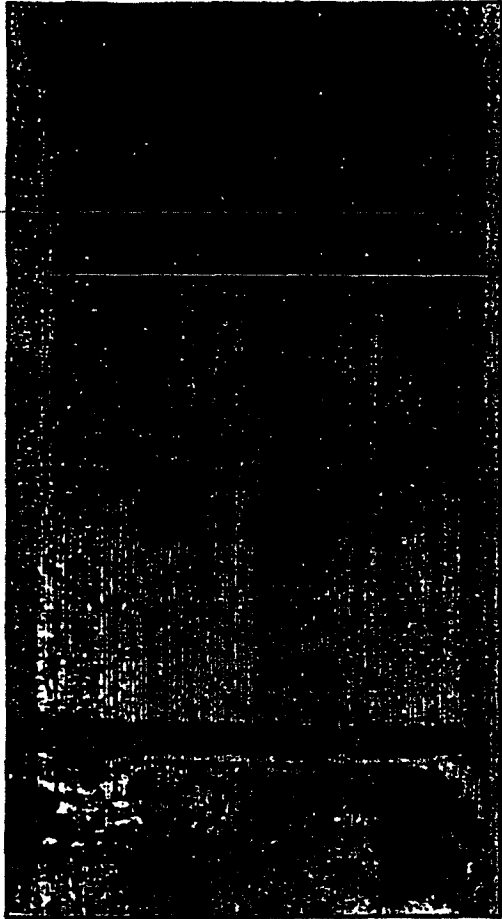


**FIG-3**



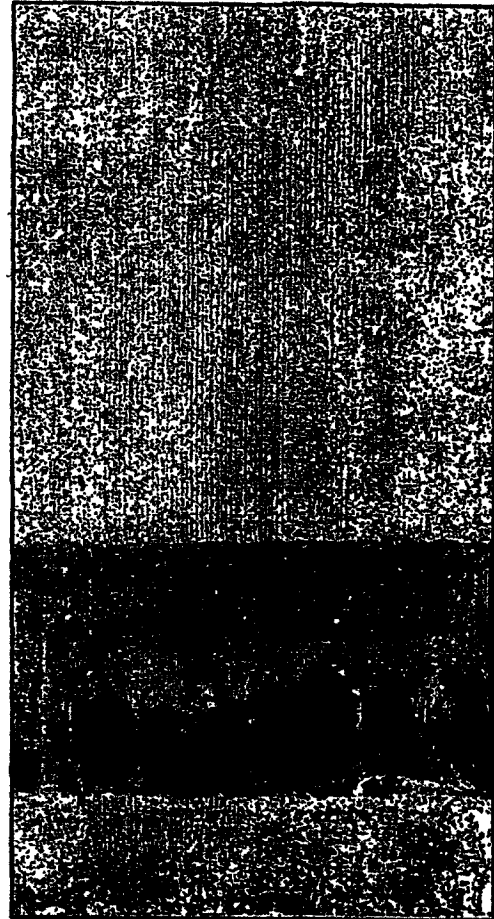
**FIG-4**

AUTO-AJUSTADO  
pH 3,55



25 DÍAS

AJUSTADO MANUALMENTE  
pH 3,90



25 DÍAS

---

TIEMPO EN NIEBLA SALINA NEUTRA

**FIG-5**

**FIG-6**