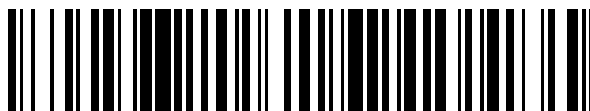


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 283**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/48** (2006.01)

**C23C 22/86** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013** **E 13708018 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016** **EP 2817435**

54 Título: **Composiciones regeneradoras y métodos de regeneración de composiciones de pretratamiento**

30 Prioridad:

**23.02.2012 US 201213402951**

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

**21.03.2016**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)**  
**3800 West 143rd Street**  
**Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**SILVERNAIL, NATHAN J.;**  
**ZIEGLER, TERRI L.;**  
**MCMILLEN, MARK W. y**  
**MCCOLLUM, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 564 283 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

Composiciones regeneradoras y métodos de regeneración de composiciones de pretratamiento

## 5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

La presente solicitud es una solicitud de continuación en parte de la solicitud con el n.º de serie 12/575.731, presentada el 8 de octubre de 2009, actualmente la publicación de la patente de Estados Unidos n.º 2011/0083580A1, publicada el 14 de abril de 2011.

## 10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones regeneradoras y a métodos de regeneración de composiciones de pretratamiento.

## 15 Antecedentes

La utilización de revestimientos protectores en superficies metálicas para mejorar las características de resistencia a la corrosión y de adherencia a la pintura se conoce bien en la materia de los acabados metálicos. Las técnicas convencionales implican pretratar sustratos metálicos con composiciones de revestimiento de pretratamiento de fosfato y aclarados que contienen cromo para favorecer la resistencia a la corrosión. Sin embargo, el uso de dichas composiciones que contienen fosfato y/o cromato, suscita inquietudes en relación con el medioambiente y la salud. Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento sin cromato y/o sin fosfato. Dichas composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que de algún modo reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a ella en forma de capa protectora.

Durante un proceso de pretratamiento típico, cuando una composición de pretratamiento se pone en contacto con un sustrato, determinados ingredientes, tales como iones metálicos en la composición de pretratamiento, se unen a la superficie del sustrato para formar una capa protectora; como resultado, la concentración de esos iones en la composición puede reducirse durante el proceso. Por consiguiente, sería deseable proporcionar un método de regeneración de una composición de pretratamiento con una composición regeneradora que regenere los ingredientes deseados, tales como metal, en la composición de pretratamiento. Las composiciones regeneradoras que comprenden  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , carbonato básico de circonio y solución de nitrato de cobre se desvelan en los documentos WO 2011/044099 A1 y WO 2009/117397.

## 35 Sumario de la invención

En determinados aspectos, la presente invención se dirige a un método para regenerar una composición de pretratamiento que comprende añadir una composición regeneradora a la composición de pretratamiento, en la que la composición regeneradora comprende un complejo de circonio que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico.

## Descripción detallada

Para fines de la siguiente descripción detallada, ha de entenderse que la invención puede adoptar diversas variantes y secuencias de etapas alternativas, salvo que se especifique expresamente lo contrario. Además, excepto en cualquier ejemplo de operación, o cuando se indique lo contrario, ha de entenderse que todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se modifican en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se especifique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en función de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Como mínimo, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a tenor del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo comunes.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de manera inherente determinados errores que resultan necesariamente de la variación convencional hallada en las respectivas mediciones de ensayo.

Además, ha de entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento tiene por objeto incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" tiene por objeto incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, presenta un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se especifique lo

contrario. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se especifique lo contrario, aunque "y/o" puede utilizarse explícitamente en ciertos casos.

Salvo que se indique lo contrario, como se utiliza en el presente documento, "sustancialmente libre" significa que una composición comprende  $\leq 1$  por ciento en peso, tal como  $< 0,8$  ciento en peso o  $\leq 0,5$  por ciento en peso o  $\leq 0,05$  por ciento en peso o  $\leq 0,005$  por ciento en peso de un material particular (p. ej., disolvente orgánico, material de relleno, etc.) basado en el peso total de la composición.

A menos que se especifique lo contrario, como se utiliza en el presente documento, "completamente libre" significa que una composición no comprende un material particular (p. ej., disolvente orgánico, material de relleno, etc.). Es decir, la composición comprende 0 por ciento en peso de dicho material.

Los iones metálicos y los metales mencionados en el presente documento son aquellos elementos incluidos como se muestra en dicho grupo indicado de la tabla periódica de los elementos CAS, por ejemplo, en el *Handbook of Chemistry and Physics*, 68ª edición (1987).

Como se ha mencionado previamente, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a métodos para regenerar composiciones de pretratamiento que comprenden añadir una composición regeneradora a una composición de pretratamiento. Como se utiliza en el presente documento, el término "composición regeneradora" se refiere a un material añadido a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento. La composición regeneradora no presenta la misma formulación que la composición de pretratamiento aunque ciertos componentes de la formulación pueden ser iguales. Por ejemplo, mientras la composición regeneradora y la composición de pretratamiento pueden comprender el mismo material para componentes particulares, respectivamente, la composición regeneradora puede comprender componentes que carecen de la composición de pretratamiento. A modo de ejemplo, la composición de pretratamiento de la presente invención puede comprender  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , mientras que la composición regeneradora de la presente invención comprende un complejo de circonio que puede no haber estado presente en la formulación original de la composición de pretratamiento así como comprender opcionalmente  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ .

Además, la presente invención no se dirige para añadir simplemente más composición de pretratamiento a un baño de pretratamiento, que comprende la composición de pretratamiento, a fin de regenerar el baño. Más bien, se dirige para añadir una composición regeneradora a una composición de pretratamiento, en la que la composición regeneradora presenta una formulación diferente a la de la composición de pretratamiento. Como se ha indicado previamente, la composición de pretratamiento puede incluir uno o más componentes de un baño de pretratamiento.

La composición regeneradora de ciertos métodos de la presente invención comprende (a) un complejo de circonio que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico.

En ciertas realizaciones, además del complejo de circonio (a) que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico, la composición regeneradora puede comprender opcionalmente además (b) un ion fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el ion metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, o sus combinaciones. El metal puede proporcionarse en forma iónica, que puede disolverse fácilmente en una composición acuosa a un pH apropiado, como reconocerían los expertos en la materia. El metal puede proporcionarse añadiendo compuestos específicos de los metales, tales como sus ácidos y sales solubles. El ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto (b) es capaz de convertirse en un óxido metálico tras la aplicación a un sustrato metálico. En ciertas realizaciones, el ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto comprende silicio, germanio, estaño, boro, aluminio, galio, indio, talio, titanio, circonio, hafnio, o sus combinaciones.

Como ya se ha mencionado, una fuente de ion fluoruro se incluye también en el ion fluoruro metálico complejo disuelto (b) para mantener la solubilidad de los iones metálicos en solución. El fluoruro puede añadirse como un ácido o como una sal fluorada. Ejemplos adecuados incluyen, entre otros, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, ácido fluorhídrico, y similares. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (b) se proporciona como un ácido de fluoruro o sal del metal. En estas realizaciones, el ion fluoruro complejo disuelto (b) proporciona un metal así como una fuente de fluoruro a la composición regeneradora. Ejemplos adecuados incluyen, entre otros, ácido fluorosilícico, ácido fluorocircónico, ácido fluorotánico, amonio y fluorosilicatos de metales alcalinos, fluorocirconatos, fluorotitanatos, fluoruro de circonio, fluoruro de sodio, bifluoruro de sodio, fluoruro de potasio, bifluoruro de potasio, y similares.

En ciertas realizaciones, el componente de ion fluoruro metálico complejo disuelto (b) de la composición regeneradora comprende  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{HfF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SnF}_6$ , o sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, el componente de ion fluoruro metálico complejo disuelto (b) de la composición regeneradora está presente en la composición regeneradora en una cantidad que oscila de 1 a 25 por ciento en peso de iones metálicos, basado en el peso de iones metálicos totales de la composición regeneradora. En otras realizaciones, el componente de ion fluoruro metálico complejo disuelto de la composición regeneradora está presente en la composición regeneradora en una cantidad que oscila de 1 a 15 por ciento en peso de iones

metálicos, tal como por ejemplo de 2 a 10 por ciento en peso de iones metálicos, basado en el peso de iones metálicos totales de la composición regeneradora.

Además del complejo de circonio (a) que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico en ciertas realizaciones con y sin el componente (b), la composición regeneradora puede comprender opcionalmente además (c) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB, o sus combinaciones. Ejemplos adecuados de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB del componente (c) incluyen, entre otros, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, titanio, circonio, hafnio, y similares. En ciertas realizaciones, el ion metálico del componente (c) comprende titanio, circonio, hafnio, aluminio, silicio, germanio, estaño, o sus combinaciones. En otras realizaciones, el componente (c) comprende carbonato básico de circonio, hidróxido de aluminio, óxido de estaño, hidróxido de silicio, o sus combinaciones.

En otras realizaciones, el componente (c) comprende un compuesto de circonilo. Un compuesto de circonilo, como se define en el presente documento, se refiere a un compuesto químico que contiene un grupo circonilo ( $\text{ZrO}$ ). En ciertas realizaciones, el compuesto de circonilo en la composición de pretratamiento comprende nitrato de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ), acetato de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ), carbonato de circonilo ( $\text{ZrOCO}_3$ ), carbonato básico de circonio protonado ( $\text{Zr}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), sulfato de circonilo ( $\text{ZrOSO}_4$ ), cloruro de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{Cl})_2$ ), yoduro de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{I})_2$ ), bromuro de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{Br})_2$ ), o una mezcla de los mismos.

La composición regeneradora de la presente invención, en algunas de las realizaciones, se añade a la composición de pretratamiento para mantener el contenido de iones metálicos en la composición de pretratamiento entre 10 ppm ("partes por millón") a 250 ppm de iones metálicos (medido como metal elemental), tal como 30 ppm a 200 ppm de iones metálicos, tal como 150 (150) ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento. El contenido de iones metálicos, como se define en el presente documento, es el total de iones metálicos aportados por el complejo de circonio (a), los componentes opcionales (b) y/o (c), si procede, junto con los iones metálicos en la composición de pretratamiento no aportados por la composición regeneradora.

Por consiguiente, por ejemplo, cuando la composición regeneradora comprende el complejo de circonio (a) que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico sin componentes opcionales (b) o (b), la cantidad total de composición regeneradora que comprende el complejo de circonio (a) que se añade a la composición de pretratamiento es tal que el contenido total de iones metálicos en el baño regenerado aportado por el complejo de circonio (a) y los iones metálicos restantes de la composición de pretratamiento oscila entre 10 ppm ("partes por millón") a 250 ppm de iones metálicos (medido como metal elemental), tal como 30 ppm a 200 ppm de iones metálicos, tal como 150 (150) ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento. De manera alternativa, en la que (b) y/o (c) están presentes, la cantidad total de la composición regeneradora añadida a la composición de pretratamiento es tal que el contenido total de iones metálicos en el baño regenerado aportado por el complejo de circonio (a), los componentes (b) y/o (c), y los iones metálicos restantes de la composición de pretratamiento oscila entre 10 ppm ("partes por millón") a 250 ppm de iones metálicos (medido como metal elemental), tal como 30 ppm a 200 ppm de iones metálicos, tal como 150 (150) ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento.

En algunas de estas realizaciones, el ion metálico comprende circonio. En otras realizaciones, el ion metálico comprende circonio en combinación con otro ion metálico presente en la composición regeneradora, como se discute a continuación.

En algunas de estas realizaciones, en las que ambos componentes (b) y (c) están presentes, al menos el 8 por ciento en peso de los iones metálicos de los componentes (b) y (c) se proporciona mediante los iones metálicos del componente (c). En otras realizaciones, el componente (c) está presente en la composición regeneradora en una cantidad que oscila de 8 a 90 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de iones metálicos totales de los componentes (b) y (c) de la composición regeneradora. En otras realizaciones, el componente (c) está presente en la composición regeneradora en una cantidad que oscila de 10 a 35 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de iones metálicos totales de los componentes (b) y (c) de la composición regeneradora.

En ciertas realizaciones, además del complejo de circonio (a) que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico en la realización con o sin los componentes (b) y/o (c), la composición regeneradora puede comprender opcionalmente además (d) un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, el componente (d) comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc, hierro, o sus combinaciones. Las formas solubles en agua de los metales pueden utilizarse como fuente de iones metálicos que comprenden un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIIB, un metal del grupo VIII, y/o un metal de la serie de los lantánidos. Compuestos adecuados incluyen, entre otros, fosfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato ferroso, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, sulfamato de cobre, nitrato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de cinc, sulfamato de cinc, y similares.

En ciertas realizaciones, el componente (d) está presente en la composición regeneradora en una relación en peso de 1:10 a 10:1 basado en el peso de iones metálicos totales del complejo de circonio (a) con respecto al peso de los iones metálicos totales que comprenden el componente (d). En otras realizaciones, la relación en peso es de 1:6 a 6:1, tal como 1:4 a 4:1 basado en el peso de iones metálicos totales del complejo de circonio (a) con respecto al peso de los iones metálicos totales que comprenden el componente (d).

En ciertas realizaciones, la composición regeneradora de los métodos de la presente invención se proporciona como una solución y/o dispersión acuosa. En estas realizaciones, la composición regeneradora comprende además agua. Se puede utilizar agua para diluir la composición regeneradora utilizada en los métodos de la presente invención. Se puede introducir cualquier cantidad apropiada de agua en la composición regeneradora para proporcionar la concentración deseada de otros ingredientes.

El pH de la composición regeneradora se puede ajustar a cualquier valor deseado. En ciertas realizaciones, el pH de la composición regeneradora puede ajustarse variando la cantidad del ion fluoruro metálico complejo disuelto presente en la composición. En otras realizaciones, el pH de la composición regeneradora puede ajustarse utilizando, por ejemplo, cualquier ácido o base necesario. En ciertas realizaciones, el pH del regenerador se mantiene durante la inclusión de un material básico, incluyendo bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoníaco, y/o aminas tales como trietilamina, metiletilamina, o sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, el pH del regenerador puede ajustarse al añadir el complejo de circonio (a), que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico, solo o en combinación con los componentes opcionales (b), (c) y/o (d) descritos en el párrafo previo.

En ciertas realizaciones, la composición regeneradora, incluyendo cualquiera de las composiciones expuestas previamente, se añade a la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para mantener el pH de la composición de pretratamiento en un pH de 6,0 o inferior. En otras realizaciones, la composición regeneradora se añade para mantener el pH de la composición de pretratamiento en un nivel de 4,0 a 6,0, tal como 4,5 a 5,5.

En ciertas realizaciones, la composición regeneradora de los métodos de la presente invención se prepara combinando el complejo de circonio (a) que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico y agua para formar una primera premezcla. Los ingredientes de la primera premezcla pueden agitarse con agitación suave una vez que los ingredientes se combinen entre sí. A continuación, si el componente (b), (c) y/o (d) están presentes, estos componentes (b), (c) y/o (d) y agua pueden combinarse para formar una segunda, una tercera y/o una cuarta premezcla, respectivamente. Los ingredientes de la segunda premezcla, de la tercera y/o de la cuarta premezcla pueden agitarse con agitación suave una vez que los ingredientes se combinen entre sí. La primera premezcla puede añadirse entonces a la segunda, a la tercera y/o a la cuarta premezcla. Una vez que las primeras premezclas se combinen, pueden agitarse con agitación suave. La composición regeneradora puede prepararse en condiciones ambientales, tales como aproximadamente 70 °F a 80 °F (21 a 26 °C), o a temperaturas ligeramente inferiores y/o ligeramente superiores a las condiciones ambientales, tales como aproximadamente 50 °F a 140 °F (10 a 60 °C).

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, la composición regeneradora puede añadirse a la composición de pretratamiento con agitación. En otras realizaciones, la composición regeneradora puede añadirse a la composición de pretratamiento sin agitación seguido de la agitación de los materiales. La composición regeneradora puede añadirse a la composición de pretratamiento cuando la composición de pretratamiento esté a temperatura ambiente, tal como aproximadamente 70 °F a 80 °F (21 a 26 °C), así como cuando la composición de pretratamiento esté a temperaturas ligeramente inferiores y/o ligeramente superiores a la temperatura ambiente, como, por ejemplo, aproximadamente 50 °F a 140 °F (10 a 60 °C).

Como ya se ha mencionado, los métodos de la presente invención se dirigen con respecto a la adición de una composición regeneradora a una composición de pretratamiento. Como se utiliza en el presente documento, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que al entrar en contacto con un sustrato, reacciona con y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento de los métodos de la presente invención comprende agua y (i) un ion fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el ion metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, un metal del grupo VB o sus combinaciones.

El ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento puede ser cualquiera de los descritos previamente en relación con el ion fluoruro metálico complejo disuelto opcional (b) de la composición regeneradora. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento es diferente al ion fluoruro metálico complejo disuelto opcional (b) de la composición regeneradora. En otras realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento es igual que el ion fluoruro metálico complejo disuelto opcional (b) de la composición regeneradora.

En ciertas realizaciones, el ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto opcional (b) de la composición de

pretratamiento comprende titanio, circonio, hafnio, silicio, germanio, estaño, o sus combinaciones. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto del componente (i) de la composición de pretratamiento comprende  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{HfF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SnF}_6$ , o sus combinaciones.

5 En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad que proporciona una concentración de 10 ppm ("partes por millón") a 250 ppm de iones metálicos (medida como metal elemental), tal como 30 ppm a 200 ppm de iones metálicos, tal como 150 ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento.

10 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender opcionalmente además (ii) un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones. El ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento, en caso de utilizarse, puede ser cualquiera de los descritos previamente con respecto al ion metálico disuelto opcional (d) de la composición regeneradora. En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii)

15 de la composición de pretratamiento es diferente al ion metálico disuelto opcional (d) de la composición regeneradora. En otras realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento es igual que el ion metálico disuelto opcional (d) de la composición regeneradora.

20 En algunas realizaciones, si la composición de pretratamiento comprende el ion metálico disuelto del componente (ii), entonces, la composición regeneradora comprenderá el ion metálico disuelto opcional del componente (d). Alternativamente, en algunas realizaciones, si la composición de pretratamiento no comprende el ion metálico disuelto del componente (ii), entonces, la composición regeneradora puede o no comprender el ion metálico disuelto opcional del componente (d).

25 En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc, o sus combinaciones. Compuestos adecuados incluyen, entre otros, fosfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato ferroso, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, sulfamato de cobre, nitrato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de cinc, sulfamato de cinc, y similares.

30 En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad que proporciona una concentración de 5 ppm a 200 ppm de iones metálicos (medida como metal elemental), tal como 10 ppm a 100 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento.

35 Como se ya ha mencionado, la composición de pretratamiento también comprende agua. El agua puede introducirse en la composición de pretratamiento en cualquier cantidad apropiada para proporcionar la concentración deseada de otros ingredientes.

40 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende materiales que se presentan para ajustar el pH. En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento oscila de 2,0 a 7,0, tal como 3,5 a 6,0. El pH de la composición de pretratamiento descrita en este caso se refiere al pH de la composición antes de poner en contacto la composición de pretratamiento con un sustrato durante el proceso de pretratamiento. El pH de la composición de pretratamiento puede ajustarse utilizando, por ejemplo, cualquier ácido o base necesario. En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento se mantiene durante la inclusión de un material básico, incluyendo bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio,

45 hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoníaco, y/o aminas tales como trietilamina, metiletilamina, o sus combinaciones.

La composición de pretratamiento puede contener opcionalmente otros materiales, incluyendo, entre otros, tensioactivos no iónicos, disolventes orgánicos dispersables en agua, antiespumantes, agentes humectantes,

50 Los disolventes orgánicos dispersables en agua y sus cantidades adecuados se describen en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1, párrafo [0039]. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre cualquier disolvente orgánico dispersable en agua.

Los aglutinantes resinosos adecuados, así como sus porcentajes en peso, que pueden utilizarse en relación con la composición de pretratamiento desvelada en el presente documento, se describen en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1, párrafo [0036] a párrafo [0038].

60 Los materiales de relleno adecuados que pueden utilizarse en relación con la composición de pretratamiento desvelada en el presente documento se describen en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1, párrafo [0042]. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier material de relleno.

65 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende asimismo un acelerador de reacción, tal como

iones nitrato, compuestos que contienen un grupo nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfato, iones hiposulfato, peróxidos, iones hierro (III), compuestos de hierro del ácido cítrico, iones bromato, iones perclorato, iones clorato, iones clorito así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales. Los ejemplos específicos de dichos materiales, así como sus cantidades en la composición de pretratamiento, se describen en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1 en el párrafo [0041] y en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2004/0163736, párrafo [0032] a párrafo [0041]. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de un acelerador de reacción.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende además iones fosfato. Los materiales adecuados y sus cantidades se describen en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1 en el párrafo [0043]. No obstante, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de ion fosfato. Como se utiliza en el presente documento, el término "sustancialmente libre" cuando se utiliza en referencia a la ausencia de ion fosfato en la composición de pretratamiento, significa que el ion fosfato está presente en la composición en una cantidad inferior a 10 ppm. Como se utiliza en el presente documento, el término "completamente libre", cuando se utiliza con referencia a la ausencia de iones fosfato, significa que no hay en absoluto iones fosfato en la composición.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metal pesado, tales como fosfato de cinc.

Como se reconoce en la materia, los parámetros de una composición de pretratamiento diferente a la concentración de iones metálicos como se ha descrito previamente pueden controlarse durante el proceso de pretratamiento, incluyendo, por ejemplo, el pH y la concentración de los productos de reacción. Como se utiliza en el presente documento, el término "productos de reacción" se refiere a sustancias solubles y/o insolubles que se forman durante la deposición de una composición de pretratamiento en un sustrato y a partir de materiales añadidos a la composición de pretratamiento para controlar los parámetros de baño, incluyendo la composición regeneradora, y no incluye la película de pretratamiento formada en el sustrato. Si cualquiera de estos parámetros se sitúa fuera de un intervalo deseado de concentración, puede verse afectada la eficacia de la deposición de un compuesto metálico en un sustrato. Por ejemplo, el pH de la composición de pretratamiento puede reducirse con el tiempo (p. ej., se vuelve demasiado ácido) afectando la eficacia de la deposición del compuesto metálico en el sustrato.

De manera similar, un aumento de la concentración de los productos de reacción presentes en una composición de pretratamiento puede interferir también en la formación apropiada del revestimiento de pretratamiento en un sustrato que puede producir propiedades pobres, incluyendo la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, en algunos casos, cuando un compuesto metálico se deposita en la superficie de un sustrato, los iones fluoruro asociados con el compuesto metálico pueden llegar a disociarse del compuesto metálico y liberarse en la composición de pretratamiento como fluoruro libre, y si no se controla, se incrementarán con el tiempo. Como se utiliza en el presente documento, "fluoruro libre" se refiere a los iones fluoruro aislados que ya no se complejan y/o se asocian químicamente con un ion metálico y/o ion de hidrógeno, sino que existen independientemente en el baño. Como se utiliza en el presente documento, "fluoruro total" se refiere a la cantidad combinada de fluoruro libre y fluoruro que se compleja y/o se asocia químicamente con un ion metálico y/o ion hidrógeno, es decir, el fluoruro que no es fluoruro libre. Como los expertos en la materia apreciarán, puede utilizarse cualquier método adecuado para determinar la concentración de fluoruro libre y fluoruro total, incluyendo por ejemplo, el análisis por electrodo selectivo de iones (ESI) utilizando un medidor calibrado capaz de tales mediciones, tal como un medidor Accumet XR15 con un electrodo de combinación de fluoruro Orion Ionplus SureFlow (disponible en Fisher Scientific).

En ciertas realizaciones, la concentración inicial de fluoruro libre de la composición de pretratamiento oscila de 10 a 200 ppm. En otras realizaciones, la concentración inicial de fluoruro libre de la composición de pretratamiento oscila de 20 a 150 ppm.

En ciertas realizaciones, un controlador de pH puede añadirse a la composición de pretratamiento además de la composición regeneradora para conseguir un pH deseado. Puede utilizarse cualquier controlador de pH adecuado conocido normalmente en la materia, incluyendo por ejemplo, cualquier ácido o base necesarios. Los ácidos adecuados incluyen, entre otros, ácido sulfúrico y ácido nítrico. Las bases solubles en agua y/o dispersables en agua adecuadas incluyen, entre otros, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco, y/o aminas tales como trietilamina, metiletilamina, o sus combinaciones. En ciertas realizaciones, un controlador de pH puede añadirse a la composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento para ajustar el pH de la composición de pretratamiento a un pH de 6,0 o inferior, tal como un pH de 5,5 o inferior, tal como un pH de 5,0 o inferior. En otras realizaciones, el controlador de pH puede añadirse para ajustar el pH a un nivel de 4,0 a 5,0, tal como 4,6 a 4,8.

En ciertas realizaciones, la adición de la composición regeneradora puede mantener el pH de la composición de pretratamiento reduciendo y/o eliminando de este modo la cantidad del controlador de pH que se añade durante el proceso de pretratamiento. En ciertas realizaciones, la adición de la composición regeneradora tiene como resultado la adición de un controlador de pH a una frecuencia menor durante el proceso de pretratamiento. Es decir, la adición

de un controlador de pH a la composición de pretratamiento se produce en un número menor de veces, en comparación con otros métodos de la presente invención. En otras realizaciones, la adición de la composición regeneradora da lugar a una cantidad inferior de un controlador de pH que se añade a la composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento en comparación con la cantidad de un controlador de pH que se

5

En ciertas realizaciones, el nivel del producto de reacción puede controlarse mediante un método de desbordamiento, como reconocerían los expertos en la materia, además de la adición de la composición regeneradora. En otras realizaciones, un depurador del producto de reacción puede añadirse a la composición de pretratamiento además de la composición regeneradora. Como se utiliza en el presente documento, un "depurador del producto de reacción" se refiere a un material que, cuando se añade a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento, se compleja con productos de reacción, por ejemplo fluoruro libre, presente en la composición de pretratamiento, para eliminar los productos de reacción de la composición. Puede utilizarse cualquier depurador del producto de reacción adecuado conocido normalmente en la materia. Los depuradores de los productos de reacción adecuados incluyen, entre otros, los descritos en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1, párrafos [0032] a [0034].

10

15

En ciertas realizaciones, la adición de la composición regeneradora puede resultar en concentraciones más bajas de productos de reacción durante el proceso de pretratamiento lo que reduce y/o elimina la cantidad de un depurador del producto de reacción que se añade a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento. En algunas realizaciones, se cree que debido a que la concentración de los productos de reacción es más baja como resultado de la adición de la composición regeneradora, el nivel del sedimento que puede generarse durante el proceso de pretratamiento se reduce y/o elimina, aunque los inventores no desean quedar ligados a teoría particular alguna.

25

En ciertas realizaciones, la adición de la composición regeneradora se traduce en la adición de un depurador del producto de reacción a una frecuencia menor durante el proceso de pretratamiento. Es decir, la adición de un depurador del producto de reacción a la composición de pretratamiento se produce en un número menor de veces, en comparación con los métodos distintos a los métodos de la presente invención. En otras realizaciones, la adición de la composición regeneradora da lugar a una cantidad menor de un depurador del producto de reacción que se añade a la composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento en comparación con la cantidad de un depurador del producto de reacción que se añade según métodos distintos a los métodos de la presente invención.

30

35

La presente invención se dirige a un método para regenerar una composición de pretratamiento que comprende: (I) añadir una composición regeneradora a la composición de pretratamiento, en la que la composición regeneradora comprende (a) un complejo de circonio que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico y puede comprender opcionalmente además uno o más de (b) un ion fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el ion metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, o sus combinaciones; (c) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB o sus combinaciones; y (d) un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones; y en la que la composición de pretratamiento comprende: (i) un ión metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones; (ii) un ion fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el átomo metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, un metal del grupo VB, o sus combinaciones; y agua; y (II) agitar la mezcla de la composición regeneradora y la composición de pretratamiento.

40

45

En ciertas realizaciones, la presente invención se dirige a un método para regenerar una composición de pretratamiento que comprende: (I) añadir una composición regeneradora a la composición de pretratamiento, en la que la composición regeneradora comprende a) un complejo de circonio que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico y puede comprender opcionalmente además uno o más de (b) un ion fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el ion metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, o sus combinaciones; (c) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del grupo IIIA, grupo IVA, grupo IVB o sus combinaciones; y (d) un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones; y en la que la composición de pretratamiento comprende: (i) un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII; un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones; y agua; y (II) agitar la mezcla de la composición regeneradora y la composición de pretratamiento.

50

55

60

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento regenerada por la composición regeneradora según los métodos de la presente invención puede aplicarse a un sustrato metálico. Sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que se utilizan a menudo en el ensamblaje de carrocerías, piezas de automóviles y otros artículos, tales como pequeñas piezas metálicas, incluyendo elementos de sujeción, es decir, tuercas, pernos, tornillos, ejes, clavos, clips, grapas, y similares. Ejemplos específicos de sustratos metálicos

65



adecuados incluyen, entre otros, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con metal de cinc, compuestos de cinc, o aleaciones de cinc, tal como acero electrogalvanizado, acero galvanizado en caliente, acero galvanizado y recocido, y acero chapado con aleación de cinc. Asimismo, pueden utilizarse aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio y sustratos de acero chapado en aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico puede ser un borde cortado de un sustrato que de otra manera se trata y/o se reviste en el resto de su superficie. El sustrato metálico puede estar en forma de, por ejemplo, una lámina metálica o una pieza fabricada.

El sustrato puede limpiarse en primer lugar para eliminar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto se suele realizar mediante el empleo de limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que se disponen comercialmente y se utilizan de manera convencional en procesos de pretratamiento del metal. Ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen CHEMKLEEN 163, CHEMKLEEN 177, y CHEMKLEEN 490MX, cada uno de los cuales se dispone comercialmente en PPG Industries, Inc. Dichos limpiadores se siguen y/o preceden a menudo por un aclarado en agua.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento regenerada según los métodos de la presente invención puede ponerse en contacto con el sustrato por cualquiera de las técnicas conocidas, tales como inmersión en un líquido o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión en un líquido seguido de pulverización, pulverización seguido de inmersión en un líquido, barrido, o revestimiento por rodillos. En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento cuando se aplica al sustrato metálico se encuentra a una temperatura que oscila de 50 a 150 °F (10 a 65 °C). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como 30 segundos a 2 minutos.

En ciertas realizaciones, el ion metálico aplicado de la composición de revestimiento de pretratamiento oscila generalmente de 1 a 1.000 miligramos por metro cuadrado (mg/m<sup>2</sup>), tal como 10 a 400 mg/m<sup>2</sup>. El grosor de la capa protectora de pretratamiento puede variar, pero generalmente es muy fino, a menudo con un grosor inferior a 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros, y, en otros casos, de 10 a 300 nanómetros.

Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato puede aclararse con agua y secarse.

En ciertas realizaciones, una vez que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento que se ha regenerado según los métodos de la presente invención, a continuación se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de la película. Se puede utilizar cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con dicha composición de revestimiento, incluyendo, por ejemplo, barrido, inmersión en un líquido, revestimiento por flujo, pulverización y similares. En ciertas realizaciones, dicho puesta en contacto comprende una etapa de electrorrevestimiento, en la que una composición electrodepositable se deposita en el sustrato metálico mediante electrodeposición.

Como se utiliza en el presente documento, el término "resina formadora de la película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autosuficiente en al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la eliminación de cualquier diluyente o transportador presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que pueden utilizarse incluyen, sin limitación, las que se utilizan generalmente en composiciones de revestimiento de FEO automotrices, composiciones de revestimiento de un acabado nuevo del automóvil, composiciones de revestimiento industrial, composiciones de revestimiento arquitectónico, composiciones de revestimiento con rodillo, y composiciones de revestimiento aeroespacial, entre otras.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de la película termoestable. Como se utiliza en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que "se fijan" de manera irreversible tras el curado o la reticulación, en las que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí por enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia generalmente a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducidos, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales. Una vez curadas o reticuladas, una resina termoestable no se fundirá tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de la película termoplástica. Como se utiliza en el presente documento, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen por enlaces covalentes y de este modo pueden someterse a la corriente líquida tras el calentamiento y son solubles en disolventes.

Como se ha mencionado previamente, el sustrato puede ponerse en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de la película mediante una etapa de electrorrevestimiento, en la que un revestimiento electrodepositable se deposita en el sustrato metálico mediante electrodeposición. Las composiciones de revestimiento electrodepositable adecuadas incluyen las descritas en la publicación de la solicitud de la patente de Estados Unidos n.º 2009/0032144A1, párrafo [0051] a párrafo [0082].

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos que no han de considerarse como limitantes de la invención con

respecto a sus detalles. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, se expresan en peso.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

Se preparó de la siguiente manera una composición regeneradora. La cantidad de cada uno de los ingredientes presentes en la composición regeneradora del Ejemplo 1 se muestra a continuación en la Tabla 1. Cada uno de los porcentajes se expresa en peso.

**TABLA 1**

|                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Ácido hexafluorocircónico, 45 %<br>(disponible en Honeywell)                        | 5,6 %      |
| Carbonato básico de circonio<br>(disponible en Blue Line<br>Corporation)            | 1,3 %      |
| Solución de nitrato de cobre,<br>cobre al 18 % (disponible en<br>Shepherd Chemical) | 1,8 %      |
| Agua desionizada                                                                    | equilibrio |

Se utilizaron los siguientes materiales:

- TAMPÓN CHEMFIL, solución tampón alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
- CHEMKLEEN 166HP, limpiador alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
- CHEMKLEEN 171A, limpiador alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
- CONTROL ZIRCOBOND n.º 4, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
- ZIRCOBOND R1, regenerador disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.

Se preparó un baño de pretratamiento de circonio reciente utilizando 0,88 gramos por litro de ácido hexafluorocircónico (45 %) y 1,08 gramos por litro de una solución de nitrato de cobre (concentración de cobre al 2 % en peso). El resto del baño era agua desionizada. El pH del baño se ajustó aproximadamente a 4,5 con TAMPÓN CHEMFIL.

Se ensayaron de la siguiente manera dos alícuotas de 3,7 litros del baño de pretratamiento previo, una con ZIRCOBOND R1 y la otra con la composición regeneradora del Ejemplo 1. Para ensayar cada uno de los regeneradores, los paneles se pretrataron en 3,7 litros del baño de pretratamiento previamente descrito para eliminarlo, y después cada baño se ajustó utilizando el regenerador apropiado.

Se midieron los niveles iniciales de circonio y fluoruro libre en cada baño. El nivel de circonio se midió por fluorescencia x-rite. El nivel de circonio inicial del baño que se va a regenerar con ZIRCOBOND R1 era de aproximadamente 187 ppm (medido como metal elemental). El nivel de circonio inicial del baño que se va a regenerar con la composición regeneradora del Ejemplo 1 era de aproximadamente 183 ppm (medido como metal elemental).

El fluoruro libre inicial de cada uno de los baños se midió por el análisis con electrodo selectivo de iones (ESI) utilizando un medidor Accumet XR15 calibrado con un electrodo de combinación de fluoruro Orion Ionplus SureFlow (modelo n.º 960900) (disponible en Fisher Scientific) que utiliza el siguiente método. El medidor se calibró utilizando patrones de calibración del fluoruro convencionales mezclados con un tampón que se preparó de la siguiente manera: se añadieron cincuenta (50) mililitros de solución tampón citrato trisódico al 10 % por cada dos (2) mililitros de muestra de 100 mg/l, 300 mg/l y 1.000 mg/l de fluoruro convencional. Para medir el fluoruro libre, se añade una muestra pura a analizar (es decir, sin tampón) a un vaso de precipitación limpio, y la sonda del medidor Accumet XR15 se colocó en la muestra. Una vez que la lectura se estabilizó, se registró el valor. Este valor se divide en veintiséis (26) para conseguir la concentración de fluoruro libre. El fluoruro libre inicial de los baños era aproximadamente de 21 a 22 ppm.

Los paneles se prepararon para el procesamiento a través de los baños de la siguiente manera. Los paneles se limpiaron durante dos (2) minutos mediante la aplicación por pulverización en una solución al 2 % v/v de CHEMKLEEN 166HP con CHEMKLEEN 171A al 0,2 % añadido. Los paneles se enjuagaron por inmersión durante aproximadamente diez (10) segundos en agua desionizada, seguido de una pulverización de aproximadamente diez (10) segundos con agua desionizada.

Se procesaron un grupo de veinte (20) paneles 4 x 6" a través de cada baño, la selección de paneles consistía en: un (1) panel de aluminio (6111 T43), un (1) panel de acero laminado en frío; dos (2) paneles de acero galvanizado por inmersión en caliente; y dieciséis (16) paneles de acero electrolgalvanizado. Los paneles se sumergieron en el

baño de pretratamiento durante dos (2) minutos aproximadamente a 80 °F (28 °C), con agitación suave. A continuación, los paneles se aclararon con una pulverización de aproximadamente 10-15 segundos con agua desionizada y se secaron con extracción por aire caliente.

- 5 Tras procesar el primer grupo de 20 paneles a través del baño, cada uno de los baños de pretratamiento se midió para obtener el nivel de circonio, el pH, y el nivel de fluoruro utilizando los métodos que se han descrito previamente.

Basándose en estas mediciones, se añadieron ZIRCOBOND R1 y la composición regeneradora del Ejemplo 1 comparativo a cada baño respectivo para ajustar de nuevo el nivel de circonio del baño al valor inicial. Se realizaron también los ajustes para ajustar el pH en el intervalo de 4,4-4,8 y el nivel de fluoruro libre en el intervalo de 40-70 ppm, en caso de que se requiera cualquier ajuste. Se ajustó el pH (en caso necesario) mediante la adición de TAMPÓN CHEMFIL a cada uno de los baños. El fluoruro libre se ajustó (en caso necesario) mediante la adición de CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 para cada uno de los baños.

- 15 El baño de depleción y el proceso de regeneración descritos previamente se continuaron en los 20 grupos del panel hasta que se trataron un total de 300 paneles en cada baño. Se registraron las cantidades de ZIRCOBOND R1 y la composición regeneradora del Ejemplo 1 comparativo, TAMPÓN CHEMFIL, y CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 añadido a cada uno de los baños. Cualquier sedimento formado en los baños también se recogió y se midió. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2:

20

**TABLA 2**

| Composición regeneradora | Utilización química del baño (gramos) |                |                         | Sedimento generado (gramos) |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|
|                          | Regenerador                           | Tampón Chemfil | Control Zircobond n.º 4 |                             |
| ZIRCOBOND R1             | 54,3 g                                | 7,4 g          | 8,7 g                   | 1,6 g                       |
| Ejemplo 1 (comparativo)  | 48,9 g                                | 3,4 g          | 3,1 g                   | 0,9 g                       |

### Ejemplo 2

- 25 Se preparó de la siguiente manera una composición regeneradora. La cantidad de cada uno de los ingredientes presentes en la composición regeneradora del Ejemplo 2 se muestra a continuación en la Tabla 3. Cada uno de los porcentajes se expresa en peso. La cantidad de ácido metanosulfónico presente es suficiente para obtener una relación estequiométrica de 4:1 en relación al circonio proporcionado por el carbonato básico de circonio.

30

**TABLA 3**

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Ácido hexafluorocircónico, 45 % (disponible en Honeywell)                     | 17,58 %    |
| Carbonato básico de circonio (disponible en Blue Line Corporation)            | 5,86 %     |
| Ácido metanosulfónico (disponible en Sigma-Aldrich Company)                   | 7,42 %     |
| Solución de nitrato de cobre, cobre al 18 % (disponible en Shepherd Chemical) | 7,6 %      |
| Agua desionizada                                                              | equilibrio |

Además de los materiales mencionados previamente utilizados en el Ejemplo 2, se utilizaron los siguientes materiales:

- 35 - ZIRCOBOND ZRF, un producto de composición de pretratamiento de circonio disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.  
 - CHEMKLEEN 2010LP, limpiador alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.  
 - CHEMKLEEN 181ALP, limpiador alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.

- 40 Se preparó un baño de pretratamiento de circonio reciente utilizando 10,04 gramos por litro de ZIRCOBOND ZRF en agua desionizada. El pH del baño se ajustó aproximadamente a 4,5 con TAMPÓN CHEMFIL.

Una alícuota de 4 litros del baño de pretratamiento se ensayó de la siguiente manera. Los paneles se pretrataron en el baño de pretratamiento para deplecionarlos, como en el Ejemplo 1, y a continuación el baño se ajustó utilizando el regenerador descrito en la Tabla 3.

45

Los niveles iniciales de circonio y fluoruro libre se midieron en el baño como se describe en el Ejemplo 1. El nivel de circonio se midió en 186 ppm (medido como metal elemental). El fluoruro libre inicial se midió en 128 ppm.

Los paneles se prepararon para el procesamiento a través del baño de manera similar al Ejemplo 1 de la siguiente manera. Los paneles se limpiaron durante dos (2) minutos mediante la aplicación por pulverización en una solución al 1,25 % v/v de CHEMKLEEN 2010LP con CHEMKLEEN 181ALP al 0,125 % añadido. Los paneles se aclararon por inmersión durante aproximadamente diez (10) segundos en agua desionizada, seguido de una pulverización de aproximadamente diez (10) segundos con agua desionizada.

A continuación se procesó un grupo de paneles a través del baño. El grupo consistía en lo siguiente: ocho paneles galvanizados por inmersión en caliente 4" x 12"; dos paneles galvanizados por inmersión en caliente 4" x 6"; un panel de aluminio 4" x 6" (6111 T43); y un panel de acero laminado en frío 4" x 6". La cantidad de área superficial en este grupo era idéntica a la de los grupos de paneles del Ejemplo 1; la relación de cinc revestido (galvanizado) en acero laminado en frío con respecto a aluminio era también igual, excepto que en este ejemplo, el metal galvanizado consistía en paneles galvanizados por completo por inmersión en caliente. Los paneles se sumergieron en el baño de pretratamiento durante dos (2) minutos aproximadamente a 73 °F (23 °C), con agitación suave. A continuación, los paneles se aclararon con una pulverización de aproximadamente 10-15 segundos con agua desionizada y se secaron por extracción con aire caliente.

Tras procesar el primer grupo de 20 paneles a través del baño, cada uno de los baños de pretratamiento se midió para obtener el nivel de circonio, el pH, y el nivel de fluoruro utilizando los métodos descritos previamente.

Basándose en estas mediciones, se añadió la composición regeneradora del Ejemplo 2 al baño para ajustar de nuevo el nivel de circonio del baño al valor inicial. Se realizaron también los ajustes para ajustar el pH en el intervalo de 4,5-4,8 y el nivel de fluoruro libre en el intervalo de 100-160 ppm, en caso de que se requiera cualquier ajuste. Se ajustó el pH (en caso necesario) mediante la adición de TAMPÓN CHEMFIL al baño. El fluoruro libre se ajustó (en caso necesario) mediante la adición de CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 al baño.

La depleción del baño y el proceso de regeneración descritos previamente se continuaron en el grupo del panel descrito hasta que se trató un área superficial equivalente a 320 paneles 4" x 6" o 160 paneles 4" x 12" (es decir, 16 grupos de paneles) en el baño. Se registraron las cantidades de la composición regeneradora del Ejemplo 2, TAMPÓN CHEMFIL, y CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 añadido al baño. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4:

**TABLA 4**

| Composición regeneradora | Utilización química del baño (gramos) |                |                         |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------|
|                          | Regenerador                           | Tampón Chemfil | Control Zircobond n.º 4 |
| Ejemplo 2                | 17,92 g                               | 2,2 g          | 4,81 g                  |

La cantidad de producto químico necesaria para eliminar el exceso de fluoruro libre y mantener el fluoruro libre en el nivel inicial era por consiguiente significativamente inferior al ZIRCOBOND R1 descrito en el Ejemplo 1, a pesar de que la cantidad de metal tratada era ligeramente superior.

Aunque se han descrito previamente realizaciones particulares de la presente invención para fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse numerosas variantes de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para regenerar una composición de pretratamiento, que comprende:
  - 5       añadir una composición regeneradora a la composición de pretratamiento, en donde la composición regeneradora comprende un complejo de circonio que comprende un compuesto de circonio del ácido metanosulfónico.
- 10       2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición regeneradora comprende además un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del grupo IIIA, un metal del grupo IVA, un metal del grupo IVB, o sus combinaciones y/o un componente que comprende un óxido, un hidróxido, un carbonato de metales del grupo IIIA, metales del grupo IVA, metales del grupo IVB o sus combinaciones.
- 15       3. El método de la reivindicación 2, en el que el ion fluoruro metálico complejo disuelto de la composición regeneradora comprende  $H_2TiF_6$ ,  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2HfF_6$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $H_2GeF_6$ ,  $H_2SnF_6$ , o sus combinaciones, o el metal del ion fluoruro metálico complejo disuelto comprende titanio, circonio, hafnio, aluminio, silicio, germanio, estaño, o sus combinaciones.
- 20       4. El método de la reivindicación 3, en el que el componente que comprende un óxido, un hidróxido, un carbonato de metales del grupo IIIA, metales del grupo IVA, metales del grupo IVB o sus combinaciones, comprende un compuesto de circonilo.
- 25       5. El método de la reivindicación 4, en el que el compuesto de circonilo comprende nitrato de circonilo, acetato de circonilo, carbonato de circonilo, carbonato básico de circonio protonado, sulfato de circonilo, cloruro de circonilo, yoduro de circonilo, bromuro de circonilo, o sus combinaciones.
- 30       6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición regeneradora comprende además:
  - un ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones.
- 35       7. El método de la reivindicación 6, en el que el ion metálico disuelto que comprende un metal del grupo IB, un metal del grupo IIB, un metal del grupo VIIB, un metal del grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos, o sus combinaciones, comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc, o sus combinaciones.
- 40       8. El método de la reivindicación 1, en el que la composición regeneradora se añade a la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para mantener el contenido total de iones metálicos de la composición de pretratamiento entre 10 ppm y 250 ppm.
- 45       9. El método de la reivindicación 1, que comprende además agitar la composición regeneradora y la composición de pretratamiento.
10. Una composición de pretratamiento regenerada según la reivindicación 1.
11. Un método para tratar un sustrato que comprende poner en contacto el sustrato con la composición de pretratamiento regenerada de la reivindicación 10.
12. Un sustrato tratado formado según el método de la reivindicación 11.