

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 491**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2009 PCT/US2009/042558**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09137358**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2009 E 09743345 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2329058**

54 Título: **Procedimiento y composición para tratar superficies metálicas usando compuestos de cromo trivalente**

30 Prioridad:

**07.05.2008 US 116513**

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

**20.04.2017**

73 Titular/es:

**BULK CHEMICALS, INC. (100.0%)  
1074 Stinson Drive  
Reading, PA 19605, US**

72 Inventor/es:

**CHURCH, RICHARD, J.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 609 491 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento y composición para tratar superficies metálicas usando compuestos de cromo trivalente

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones y al uso de tales composiciones para mejorar la resistencia frente a la corrosión y la adherencia de pintura de superficies metálicas y para mantener baja resistencia de contacto eléctrico de superficies metálicas. La presente invención es particularmente adecuada para tratar aluminio y aleaciones de aluminio.

**Antecedentes de la invención**

10 Los compuestos de cromo hexavalente se han usado como revestimientos de conversión tradicionales para tratar superficies metálicas para mejorar su resistencia frente a la corrosión y su adherencia a pinturas. El cromo hexavalente presenta efectos toxicológicos adversos y la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos ha determinado que es un riesgo para el medioambiente y la Agencia de Seguridad y Salud en el Trabajo de Estados Unidos ha determinado que es un riesgo para la salud. Además, dichas agencias han clasificado las sustancias o composiciones químicas basadas en cromo hexavalente como carcinógenas.

15 En las décadas recientes, se han descrito y usado diversas composiciones y procedimientos, que no se basan en cromo hexavalente, para tratar superficies metálicas. Un ejemplo tal es el descrito en la patente de EE.UU. n.º 5.859.106 de Jones y col., que describe una composición que comprende un compuesto de un elemento del grupo IV-B y un sistema polimérico que tiene múltiples grupos carboxilo e hidroxilo. Es altamente deseable proporcionar revestimientos y procedimientos libres de cromo hexavalente, pero todavía capaces de mejorar la adherencia de las pinturas y la resistencia a la corrosión de las superficies metálicas, tales como aluminio, que sean comparables a los revestimientos a base de cromo hexavalente convencionales. Adicionalmente, hay una necesidad de proporcionar revestimientos protectores que tengan una resistencia a la corrosión excelente con resistividades reducidas y pesos de revestimiento adecuados. El documento WO-A-2007/102557 desvela el tratamiento de aluminio con un líquido que contiene Cr(II), Zr y un aminosilano.

**Sumario de la invención**

25 La presente invención se refiere a una composición para tratar una superficie metálica para mejorar la adherencia de las pinturas, la resistencia a la corrosión y/o para mantener una baja resistencia de contacto eléctrico. En una realización, la composición comprende agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional, un compuesto de un elemento del grupo IV-B y al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo.

30 En otra realización, la presente invención es un procedimiento para tratar una superficie metálica. El procedimiento incluye la etapa de poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional y un compuesto de un elemento del grupo IV-B, en el que la composición comprende además al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo.

35 En otra realización, la presente invención es un procedimiento para tratar una superficie metálica que comprende las etapas de:

40 poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional y un compuesto de un elemento del grupo IV-B, en el que la composición comprende además al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo

y sellar la superficie metálica poniendo en contacto la superficie metálica con una composición selladora que comprende agua y un silano órgano-funcional.

45 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares, pero no restrictivas, de la presente invención.

**Descripción detallada de la invención**

50 La presente invención se dirige a composiciones y procedimientos para tratar una superficie metálica. Las composiciones de acuerdo con la presente invención incluyen agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional y un compuesto de un elemento del grupo IV-B, de forma que la composición comprende además al menos un polímero que tiene numerosos grupos funcionales carboxílicos y numerosos grupos hidroxilo. Los procedimientos según la presente invención incluyen poner en contacto una superficie metálica con una composición que incluye agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional y un compuesto de un elemento del grupo IV-B, de forma que la composición comprende además al menos un polímero que tiene numerosos grupos funcionales carboxílicos y numerosos grupos hidroxilo.

Las composiciones acuosas de la presente invención se usan para, tras su aplicación a una superficie metálica después de limpiarla pero antes de que se aplique a la superficie metálica algún revestimiento final, contribuir al menos a uno de lo siguiente: (1) mejorar la adherencia de las pinturas de la superficie metálica; (2) mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie metálica; y (3) mantener o reducir la resistividad de la superficie metálica.

Las composiciones de la presente invención incluyen composiciones que mejoran de forma significativa una o dos de estas características, incluso aunque al menos una de las otras características empeore en un grado menor. La mejora podría deberse a las composiciones solas o a las composiciones en combinación con otras etapas del procedimiento. Tales composiciones se denominan en el presente documento o en la industria de tratamiento de los metales como composiciones de pretratamiento, revestimientos de conversión o composiciones funcionales. La "resistividad" se define como la resistencia por unidad de área superficial; las unidades típicas para la resistividad son microhmios por centímetro cuadrado (o microhmios por pulgada cuadrada).

Como se usa en el presente documento, el término "metal", usado por ejemplo en la frase "superficie metálica", incluye una amplia diversidad de metales tales como aluminio, hierro, magnesio y aleaciones de los mismos. Preferentemente, las composiciones de la presente invención se usan para tratar aluminio (es decir, aluminio elemental) y aleaciones de aluminio. La frase "aleaciones de aluminio" es un metal en el que el aluminio representa un contenido mayor que el de cualquier otro elemento o un contenido igual al contenido más alto de cualquier otro elemento.

Como se usa en el presente documento, el término "tratar" significa aplicar un pretratamiento, o limpiar, aclarar, aplicar un pretratamiento y sellar y opcionalmente puede incluir etapas de procedimiento después del pretratamiento a través e incluyendo pintar. Después de sellar, puede emplearse una etapa de aplicar un recubrimiento decorativo, tal como pintar. Cada una de estas etapas - limpieza, aclarado, pretratamiento, sellado y pintado - juegan todas un papel en la capacidad final del producto para resistir la corrosión y minimizar la pérdida de pintura, como es bien conocido en la técnica. Como se menciona anteriormente, al tratarse con una composición de pretratamiento de la presente invención, una superficie metálica tiene uno o más de: (1) adhesión de la pintura mejorada; (2) resistencia a la corrosión mejorada; y (3) resistividad igual o reducida.

Como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto de cromo trivalente" significa compuestos, a saber, sales, de cromo en las que el cromo tiene una valencia de más 3. En tales compuestos no hay presente nada de cromo hexavalente (o en el peor de los casos, una cantidad mínima, intrascendente). Puede usarse un amplio abanico de aniones, y podría utilizarse más de un compuesto de cromo trivalente. Preferentemente, el compuesto de cromo es fluoruro de cromo. También se puede usar nitrato de cromo ya sea junto con fluoruro de cromo o como el único compuesto de cromo trivalente. Los compuestos de cromo preferidos se añaden a la solución en forma de tetrahidrato de fluoruro de cromo y nonahidrato de nitrato de cromo.

Tal y como se usa en el presente documento, la expresión "silano órgano-funcional" significa un compuesto que tiene: (1) un radical silano (por ejemplo, sililo (-SiH<sub>3</sub>), disilano (-Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) etc.); (2) un grupo orgánico (tal como un grupo alquilo, arilo o alcoxi); y (3) un grupo funcional. Tales grupos funcionales incluyen, aunque no se limitan a, grupos amino, epoxi, vinilo y mercapto. Sin pretender adherirse a ninguna teoría, se cree que el silano órgano-funcional sirve para enlazar, o para ayudar en el enlace, con los otros constituyentes de la composición de pretratamiento o con los constituyentes de otras composiciones o con la propia superficie metálica o bien alguna combinación de los mismos. Los silanos órgano-funcionales ejemplares que pueden usarse con la presente invención son aminopropiltrióxidosilanos, mercaptosilanos y epoxisilanos. Entre una diversidad de compuestos de tipo silano que funcionarán dentro del alcance de esta invención están el aminopropiltrióxidosilano vendido bajo varias marcas comerciales, entre las que se incluyen AMEO y Silwet A-1100 y el silano epoxi funcional vendido con el nombre comercial de Hydrosil 2759. Preferentemente, el silano órgano-funcional es un aminopropiltrióxidosilano.

Como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto de un elemento del grupo IV-B" se refiere o bien a un ácido o bien a una sal de un elemento del grupo IV-B, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.859.106 de Jones y col, incorporada el presente documento como referencia. Entre tales ácidos se incluyen los ácidos fluorozircónico (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>), fluorotitánico (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>) y fluoroháfnico (H<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub>). Preferentemente, se usa el ácido fluorozircónico. Una sal ejemplar de un elemento del grupo IV-B es el carbonato de zirconio y amonio. Para la presente invención puede usarse una solución de carbonato de zirconio y amonio, vendida por la empresa Magnesium Elektron Inc., con la marca registrada BACOTE 20, que tiene una fórmula empírica funcional (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zr(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + nH<sub>2</sub>O.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición comprende adicionalmente un biostático para minimizar el crecimiento bacteriano, especialmente para inhibir la actividad biológica en un baño concentrado. Los ejemplos de biostáticos incluyen bifluoruro de amonio y fluoruro de hidrógeno.

La composición comprende adicionalmente al menos un polímero que tiene numerosos grupos funcionales carboxílicos o al menos un polímero que tiene numerosos grupos funcionales carboxílicos y numerosos grupos hidroxilo. El al menos un polímero podría ser un único polímero, tal como un copolímero que tenga ambos grupos, o más de un polímero. Se describen diversos polímeros que tienen tanto grupos funcionales carboxilo como grupos funcionales hidroxilo en la patente de EE.UU. n.º 5.859.106 de Jones y col. No es crítico que el sistema polimérico incluya cualquier grado específico de reticulado de éster, o cualquier grado detectable. Como se usa en los

ejemplos, un poli (metil vinil éter/ácido maleico) vendido con la marca registrada Gantrez S97-BF por ISP Technologies de Wayne, Nueva Jersey, puede usarse como el polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y un poli (alcohol vinílico) vendido con la marca registrada Celvol 08-125 por Celanese Chemicals de Dallas, Texas puede usarse como el polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales hidroxilo. Alternativamente, puede usarse una mezcla de polímeros que tiene tanto numerosos grupos funcionales carboxílicos como numerosos grupos hidroxilo, junto con un compuesto de un elemento del grupo IV-B, vendida por el cesionario con la marca registrada E-CLPS® 2101.

En la composición de la presente invención podrían incluirse componentes adicionales bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden incluirse agentes humectantes, como fluorotensioactivos, para mejorar la humectación. En algunos casos, también podrían incluirse espesantes si se necesita una aplicación que requiera una mayor viscosidad. Por último, si es necesario, se puede incluir un biocida compatible para inhibir el crecimiento biológico en un baño de trabajo, como el biocida de tipo 1,2-bencisotiazolín-3-ona vendido con la marca registrada NIPACIDS BIT 20 por Clarion de Charlotte, Carolina del Norte o el producto vendido con la marca registrada NUOSEPT 495 por ISP Chemicals de Calvert City, Kentucky.

Los intervalos de concentración adecuados de los diversos componentes dependen de sus solubilidades. A concentraciones demasiado bajas, las cantidades de los constituyentes son insuficientes para cubrir la superficie metálica y para realizar sus funciones. Por encima de los límites de solubilidad, el soluto puede empezar a precipitarse de la solución. Formular las composiciones de la invención teniendo en cuenta estas limitaciones es algo que está dentro de las capacidades de las personas con un conocimiento normal de la técnica. En una realización de la invención en la que el compuesto de cromo trivalente es fluoruro de cromo, el silano órgano-funcional es aminopropiltriétoxosilano y el compuesto del elemento del grupo IV-B es ácido fluorozircónico, se ha encontrado que los siguientes intervalos son los preferidos, dadas ciertas otras condiciones: del 0,01 al 0,15 % en peso de fluoruro de cromo (en forma de  $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); del 0,04 al 0,5 % en peso de aminopropiltriétoxosilano; y del 0,01 al 0,2 % en peso de ácido fluorozircónico. Más preferentemente, los intervalos son de 0,02 al 0,04 % en peso de fluoruro de cromo, del 0,09 al 0,2 % en peso de aminopropiltriétoxosilano y del 0,03 al 0,08 % en peso de ácido fluorozircónico. Cuando se usa un polímero (al menos uno) que tiene numerosos grupos funcionales carboxílicos y numerosos grupos hidroxilo, se puede usar una cantidad del 0,005 al 0,2 % en peso (de no volátiles) y, más preferentemente, del 0,01 al 0,1 % en peso del mismo.

Las composiciones dadas anteriormente son las del baño de trabajo. Por supuesto, es conveniente enviar y transportar el producto en forma de concentrado, a saber, con concentraciones aumentadas respecto de las del baño de trabajo anterior de 10 a 100 veces. El límite superior de tales concentraciones es el límite de solubilidad del primer constituyente que alcance o exceda su límite de solubilidad.

El pH de las composiciones está preferentemente, cuando la composición se usa para tratar una aleación de aluminio, entre 3,5 y 4,5, más preferentemente entre 3,8 y 4,2, y lo más preferible aproximadamente 4,0. El pH deseado puede obtenerse añadiendo ácido fluorozircónico para bajar el pH y carbonato de amonio para aumentarlo hasta el valor deseado.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden prepararse mezclando los ingredientes en cualquiera de un número de secuencias. El orden de adición de los constituyentes no es crítico. En una realización se añade el fluorozirconato al agua, después se añade a esa solución el silano órgano-funcional y finalmente se añade a esa solución el compuesto de cromo. Típicamente todo esto se hace en forma de concentrado, de forma que el concentrado se diluye antes de usar en el sitio de tratamiento del metal. Cuando se usa un al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo, de nuevo puede usarse cualquier orden. Preferentemente, se prepara de forma separada una mezcla polimérica que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo y después se añade a la mezcla que contiene agua, un compuesto de un elemento del grupo IV-B, un silano órgano-funcional y un compuesto de cromo, pero, de nuevo, puede emplearse cualquier orden deseable para mezclarlos.

En un procedimiento de la presente invención, una superficie metálica se reviste con una composición de pretratamiento de la presente invención. En esta etapa de contacto, la composición puede ponerse en contacto con la superficie metálica mediante cualquiera de las diversas técnicas conocidas en la técnica. Un método tal es el revestimiento por inmersión en el cual el metal se sumerge en el baño de pretratamiento. Otras técnicas conocidas en la técnica son la pulverización, el revestimiento mediante rodillos o mediante rodillos inversos, así como la aplicación manual (por ejemplo, con brocha). La etapa de revestimiento se hace durante un tiempo suficiente para conseguir el peso de revestimiento deseado sobre la superficie metálica, que puede determinarse de manera empírica. Este peso de revestimiento deseado dependerá de un número de factores bien conocidos en la técnica. En una realización, la cantidad de revestimiento es suficiente para depositar de aproximadamente 108 a 324 miligramos por metro cuadrado de revestimiento seco de superficie metálica seca. Usando una solución de concentración más alta, es posible depositar esta cantidad de revestimiento seco con un tiempo de residencia menor.

Un procedimiento para tratar una superficie metálica para mejorar la resistencia a la corrosión, mejorar la adherencia de la pintura y/o mantener una baja resistencia de contacto eléctrico comprende:

- 1) limpiar la superficie metálica para formar una superficie metálica limpia;
- 2) enjuagar la superficie metálica limpia con agua para formar una superficie metálica enjuagada y
- 3) poner en contacto la superficie metálica enjuagada con la composición.

5 La etapa de limpieza puede llevarse a cabo de cualquier forma conocida en la técnica. Los tipos de limpiadores adecuados para su uso en la presente invención variarán dependiendo de un número de factores, incluyendo el metal que se trata, la aplicación deseada y la cantidad y el tipo de las manchas sobre la superficie metálica. Como tales, los limpiadores preferidos pueden determinarse de manera empírica basándose en estos factores. Preferentemente, se usa un limpiador con silicato, sin ataque químico. Un ejemplo de agente de limpieza alcalino y con silicato que puede usarse con la presente invención es el limpiador Bulk Kleen® 737G, un limpiador en polvo  
10 alcalino vendido por Bulk Chemicals, Incorporated de Reading, PA. En general, la etapa de limpieza puede efectuarse poniendo en contacto la superficie metálica con un baño de una solución limpiadora alcalina para formar una superficie metálica limpia. La solución limpiadora alcalina puede ser una solución acuosa de un agente limpiador alcalino. El baño de limpieza limpia la superficie metálica retirando el aceite y otros contaminantes de la superficie metálica. El baño de limpieza es eficaz para eliminar las impurezas sueltas y las manchas de la superficie. De este modo, el baño de limpieza retira ciertas impurezas de las superficies del metal. Si la superficie metálica está muy manchada, puede incluirse en la etapa de limpieza un aditivo limpiador detergente.

Una superficie metálica que se ha puesto en contacto con una solución limpiadora alcalina se denomina en el presente documento una "superficie metálica limpia". Está limpia en el sentido de que se ha expuesto a un baño de limpieza. Sin embargo, puede no estar completamente limpia, en el sentido de que se han retirado sustancialmente  
20 todas las impurezas, de tal forma que está lista para exponerse a una composición de pretratamiento. En algunos casos, puede estar adecuadamente limpia, pero en otros casos, debería enjuagarse primero con agua antes de ponerse en contacto con la composición de pretratamiento (es decir, en ese momento, sustancialmente todas las impurezas se han retirado).

La etapa de enjuagado se conoce bien en la técnica y en ella se usa preferentemente agua desionizada. El uso de agua desionizada evita la introducción en el sistema de cualquier ion perjudicial, como los iones cloro. La etapa de enjuagado puede ser doble, con una primera etapa de enjuagado realizada con agua del grifo y después enjuagando con agua desionizada.

Después de la etapa 3) anterior, la superficie metálica puede enjuagarse con agua una vez más, como se conoce bien en la técnica. La superficie metálica enjuagada después puede sellarse. Puede usarse cualquier composición química de sellado bien conocida en la industria. En una realización preferida, la composición de sellado comprende agua y un silano órgano-funcional. Cuando se usa una composición de sellado, se aplica preferentemente una etapa de enjuagado intermedia.

Después de la etapa de sellado, la superficie metálica puede secarse, o enjuagarse y secarse, y después puede aplicarse sobre ella una pintura de recubrimiento decorativa. Por ejemplo, la superficie metálica se puede pintar o lacar, o primero imprimir y después pintar. Tales etapas, imprimación y pintura, se conocen en la técnica como "etapas de acabado" y puede usarse cualquier etapa de acabado conocida y adecuada. Las pinturas adecuadas incluyen pinturas acrílicas y pinturas de fluorocarbono, entre otras.

Como puede deducirse, después de la etapa 3) anterior, la superficie metálica puede secarse y después se aplica un revestimiento decorativo (una capa de pintura), sin que haya una etapa intermedia de enjuagado entre estas etapas. Este procedimiento alternativo se conoce como pretratamiento de "secado en el sitio". Con independencia de si el pretratamiento es de "secado en el sitio" o de que haya una etapa intermedia de enjuagado, puede emplearse cualquier método conocido de secado. El revestimiento puede secarse, por ejemplo, usando un horno, aire forzado, etc.

En la técnica se conoce bien cómo determinar los tiempos de los tratamientos de las superficies metálicas con los baños de las diversas etapas. Solo necesitan ser lo suficientemente largos para permitir un tiempo suficiente para limpieza (en el caso de la etapa de limpieza) o reacción (en el caso de las etapas de pretratamiento o sellado). Pueden ser muy cortos o tan largos como treinta minutos y dependen de la etapa de tratamiento, del tipo de aplicación (por ejemplo, inmersión, pulverización), del tipo de superficie metálica y del peso de revestimiento deseado, entre otros factores. El tiempo de inmersión de un sustrato en la solución de la composición variará con la etapa y generalmente varía entre aproximadamente un minuto y un máximo de aproximadamente 10 minutos. Los tiempos de inmersión son típicamente más largos que cuando se usa la pulverización como el método de contacto. En general los tiempos de enjuagado pueden ser bastante cortos, por ejemplo de 30 segundos a 1 minuto. Los tiempos específicos de tratamiento pueden variar en amplios intervalos y pueden determinarse fácilmente por cualquier experto en la materia.

55 En resumen, la presente invención proporciona un procedimiento respetuoso con el medio ambiente para tratar superficies metálicas de manera que mejora su resistencia a la corrosión y su adherencia de la pintura y/o mantiene una baja resistividad eléctrica.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se incluyen para mostrar más claramente la naturaleza global de la presente invención. Los ejemplos 1 - 8 ilustran los resultados mejorados obtenidos empleando composiciones acuosas de la presente invención. Solo el ejemplo 8 se refiere a composiciones de acuerdo con la presente invención.

### 5 Ejemplo 1

El pretratamiento E-CLPS® 1900 es una composición de pretratamiento que comprende agua destilada, aminopropiltoxosilano y ácido fluorozircónico vendida por Bulk Chemicals Incorporated de Reading, PA. Más específicamente, el pretratamiento E-CLPS® 1900 comprende agua destilada, A-1100/Dyslan Ameopure, ácido hidrofzircónico y Erosin Red GR. A-1100/Dyslan Ameopure es un aminopropiltrióxosilano disponible en el mercado por Sivento Incorporated de Piscataway, Nueva Jersey y Erosin Red GR es un colorante disponible en el mercado por la empresa Pylam Products de Tempe, Arizona. Las cantidades porcentuales en peso son 85,1899 % de agua destilada, 9,57 % de A-1100/Dyslan Ameopure, 5,24 % de ácido hidrofzircónico (a una concentración del 45 %) y 0,0001 % de Erosin Red GR.

Para ensayar las composiciones se usaron paneles de las aleaciones de aluminio de alta resistencia 2024-T3 y 6061-T6. El limpiador Bulk Kleen® 737G es un limpiador en polvo alcalino patentado y vendido por Bulk Chemicals Incorporated, de Reading, PA y se usó como limpiador.

Los paneles de la aleación 2024-T3 se limpiaron con el limpiador Bulk Kleen® 737G, 15 gramos por litro, mediante inmersión a 60 °C durante 2 minutos. A continuación se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

A continuación se sumergieron los paneles en las siguientes composiciones de pretratamiento a 35 °C durante 2 minutos, siendo las composiciones de pretratamiento:

1. Pretratamiento E-CLPS® 1900 al 5 % v/v (a saber, 1 parte del pretratamiento E-CLPS® 1900 se diluyó en 19 partes de agua) + 1,5 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % ajustado a un pH de aproximadamente 4;
2. Pretratamiento E-CLPS® 1900 al 5 % v/v + 1,5 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % + 1 gramo por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,15 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % ajustado a un pH de aproximadamente 4;
3. Pretratamiento E-CLPS® 1900 al 5 % v/v + 1,5 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % + 1 gramo por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,15 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % + 0,0125 gramos por litro de bifluoruro de amonio ajustado a un pH de aproximadamente 4.

Los paneles se secan después mediante un secador de aire caliente. Los paneles se ensayaron utilizando un aparato de pulverización (niebla) de sal y se realizó el tratamiento de acuerdo con ASTM B117-07. Los paneles pasan si no hay marcas u orificios o corrosión blanca visible al ojo después de una exposición de 336 horas para la aleación 2024-T3 o 168 horas para la aleación 6061-T6. La Composición comparativa 1 (que no incluye un compuesto de cromo trivalente) no pasó el ensayo de pulverización con sal a 114 horas o menos. Las composiciones 2 y 3 pasaron el ensayo de pulverización con sal a 336 horas.

Las resistividades aceptables de los revestimientos, como se requiere por MilSpec MIL-DTL-81706B, con la Enmienda 1, de 2 de mayo de 2006, requieren un máximo de 775 microhmios por  $\text{cm}^2$  antes de pulverizar con la sal y un máximo de 1550 microhmios por  $\text{cm}^2$  después de pulverizar con la sal. Las resistividades a través de la presente solicitud se determinaron usando un sistema Keithley Model 2750 Multimeter/Switch serie Integra. Se colocaron dos bloques de cobre finamente pulidos con arena sobre una placa de muestras separados aproximadamente 6,5 mm y se presionaron dos electrodos sobre la parte superior de los bloques con una presión firme y consistente. Las resistividades del revestimiento antes de la pulverización con la sal fueron de 465 microhmios por  $\text{cm}^2$  para la composición 1, 620 microhmios por  $\text{cm}^2$  para la composición 2 y 568 microhmios por  $\text{cm}^2$  para la composición 3. Las resistividades del revestimiento después de pulverizar con la sal fueron 620 microhmios por  $\text{cm}^2$  para la composición 2 y 568 microhmios por  $\text{cm}^2$  para la composición 3.

Los resultados muestran que las composiciones 2 y 3 presentan una resistencia a la corrosión excelente y bajas resistividades antes y después del ensayo con pulverización de sal.

### Ejemplo 2

Diversos paneles de las aleaciones 2024-T3 y 6061-T6 se limpiaron con el limpiador Bulk Kleen® 737G, con una cantidad de 15 gramos por litro, mediante inmersión a 60 °C durante 2 minutos. A continuación, se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

La composición de pretratamiento comprendía el pretratamiento E-CLPS® 1900 al 2 % v/v + 0,42 gramos por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,005 gramos por litro de bifluoruro de amonio + 0,66 gramos por litro de

ácido fluorozircónico al 45 % hasta un pH ajustado de aproximadamente 4. Los paneles se sumergieron después en la composición de pretratamiento anterior a 43 °C durante 2, 5 o 10 minutos.

5 A continuación, los paneles se secaron mediante un secador de aire caliente. Los paneles de la aleación 2024-T3 se sometieron al tratamiento de pulverización con sal durante 336 horas, como se ha detallado previamente, de acuerdo con ASTM B117-07. El tratamiento de 2 minutos no superó el ensayo. Los tratamientos de 5 y 10 minutos pasaron el ensayo. El tratamiento de 10 minutos tenía pequeñas manchas oscuras, pero no agujeros o corrosión blanca.

10 Como se ha discutido previamente, las resistividades aceptables del revestimiento, medidas utilizando el equipo antes mencionado Keithley Multimeter son menos de 775 microhmios por  $\text{cm}^2$  y menos de 1550 microhmios por  $\text{cm}^2$ , respectivamente antes y después de la pulverización con sal. Las resistividades del revestimiento antes de la pulverización con sal fueron de 419 microhmios por  $\text{cm}^2$  para el pretratamiento de 2 minutos, de 357 microhmios por  $\text{cm}^2$  para el pretratamiento de 5 minutos y de 930 microhmios por  $\text{cm}^2$  para el pretratamiento de 10 minutos.

15 Los pesos de los revestimientos de los paneles de la aleación 6061-T6 se determinaron mediante el método "pesar - quitar revestimiento - pesar". El panel revestido de ensayo se pesa, se decapa (se quita el revestimiento) con ácido nítrico al 50 % v/v a temperatura ambiente durante 5 minutos, se enjuaga, se seca y después se vuelve a pesar por segunda vez. El peso mínimo de revestimiento es 107,6  $\text{mg}/\text{m}^2$ , como se especifica en MilSpec MIL-DTL-81706B. Los pesos del revestimiento fueron 51,7  $\text{mg}/\text{m}^2$  para el pretratamiento de 2 minutos, 206,7  $\text{mg}/\text{m}^2$  para el pretratamiento de 5 minutos y 155,0  $\text{mg}/\text{m}^2$  para el pretratamiento de 10 minutos.

20 Los resultados muestran que la composición que usa pretratamientos de 5 y 10 minutos logra una excelente resistencia a la corrosión, mantiene bajas resistividades antes y después del ensayo de pulverización con sal y alcanza buenos pesos de revestimiento.

### Ejemplo 3

25 Diversos paneles de las aleaciones 2024-T3 y 6061-T6 se limpiaron con el limpiador Bulk Kleen® 737G, con una cantidad de 15 gramos por litro, mediante inmersión a 60 °C durante 2 minutos. A continuación, se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después, se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

30 La composición de pretratamiento comprendía el pretratamiento E-CLPS® 1900 al 3,5 % en v/v + 0,37 gramos por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,82 gramos por litro de nitrato de cromo (III) nohidratado + 0,009 gramos por litro de bifluoruro de amonio + 1,16 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % con un pH ajustado a aproximadamente 4.

35 Después, los paneles se sumergieron en la composición de pretratamiento anterior a temperaturas de 35 a 43 °C durante 10 minutos. A continuación, los paneles se secaron mediante un secador de aire caliente. Los paneles de las aleaciones 2024-T3 y 6061-T6 se sometieron al tratamiento de pulverización con sal como se ha detallado previamente, de acuerdo con ASTM B117-07. Los paneles de la aleación 2024-T3 superan el ensayo a las 336 horas y los de la aleación 6061-T6 pasan a las 168 horas.

40 Como se ha analizado previamente, las resistividades del revestimiento, medidas utilizando el equipo antes mencionado Keithley Multimeter deben ser menores de 775 microhmios por  $\text{cm}^2$  y de 1550 microhmios por  $\text{cm}^2$ , respectivamente antes y después de la pulverización con sal. La resistividad del revestimiento antes de la pulverización con sal era de 465 microhmios por  $\text{cm}^2$ . Después del ensayo de pulverización con sal, la resistividad del revestimiento era de 202 microhmios por  $\text{cm}^2$ .

Como se ha discutido anteriormente, el método del peso de revestimiento usado requiere un mínimo de 107,6  $\text{mg}/\text{m}^2$  y el peso del revestimiento para la presente composición fue de 326,1  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

Los resultados confirman de nuevo que la composición logró una excelente resistencia a la corrosión, mantuvo bajas resistividades antes y después del ensayo de pulverización con sal y alcanzó buenos pesos de revestimiento.

### 45 Ejemplo 4

Diversos paneles de las aleaciones 2024-T3 y 6061-T6 se limpiaron con el limpiador Bulk Kleen® 737G, con una cantidad de 15 gramos por litro, mediante inmersión a 60 °C durante 2 minutos. A continuación, se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después, se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

50 La composición de pretratamiento comprendía el pretratamiento E-CLPS® 1900 al 7,0 % en v/v + 0,74 gramos por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 1,64 gramos por litro de nitrato de cromo (III) nohidratado + 0,018 gramos por litro de bifluoruro de amonio + 2,31 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % con un pH ajustado a aproximadamente 4.

Después, los paneles se sumergieron en la composición de pretratamiento anterior a temperaturas de 35 a 38 °C

## ES 2 609 491 T3

durante 2 minutos. A continuación, los paneles se secaron mediante un secador de aire caliente. Los paneles de las aleaciones 2024-T3 y 6061-T6 se sometieron al tratamiento de pulverización con sal como se ha detallado previamente, de acuerdo con ASTM B117-07. Los paneles de la aleación 2024-T3 superan el ensayo a las 336 horas y los de la aleación 6061-T6 lo pasan a las 168 horas.

- 5 Como se ha discutido previamente, las resistividades del revestimiento medidas utilizando el equipo antes mencionado Keithley Multimeter deben ser menores de 775 microhmios por  $\text{cm}^2$  y de 1550 microhmios por  $\text{cm}^2$ , respectivamente antes y después de la pulverización con sal. La resistividad del revestimiento sobre el panel de la aleación 2024 antes de la pulverización con sal era de 465 microhmios por  $\text{cm}^2$ . Después del ensayo de pulverización con sal, la resistividad del revestimiento sobre el panel de 2024 era de 310 microhmios por  $\text{cm}^2$ .
- 10 Como se ha analizado anteriormente, el método del peso de revestimiento usado requiere un mínimo de  $107,6 \text{ mg/m}^2$  y el peso del revestimiento para la presente composición fue de  $326,1 \text{ mg/m}^2$ .

Los resultados confirman de nuevo que la composición logró una excelente resistencia a la corrosión, mantuvo bajas resistividades antes y después del ensayo de pulverización con sal y alcanzó buenos pesos de revestimiento.

### Ejemplo 5

- 15 Los paneles de la aleación 2024-T3 se limpiaron con el limpiador Bulk Kleen® 737G, con una cantidad de 15 gramos por litro, mediante inmersión a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. A continuación, se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después, se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

Después, se sumergieron los paneles en las siguientes composiciones de pretratamiento:

- 20 1. Pretratamiento E-CLPS® 1900 al 2 % en v/v + 0,42 gramos de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,005 gramos por litro de bifluoruro de amonio + 0,66 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % ajustado a un pH de aproximadamente 4;
- 25 2. Pretratamiento E-CLPS® 1900 al 3,5 % en v/v + 0,37 gramos de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,82 gramos por litro de nitrato de cromo (III) nohidratado + 0,009 gramos por litro de bifluoruro de amonio + 1,16 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % ajustado a un pH de aproximadamente 4;
- 30 3. 1,1 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % + 0,42 gramos por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,005 gramos por litro de bifluoruro de amonio + carbonato de amonio ajustado a un pH de aproximadamente 4;
4. 3,0 gramos por litro de ácido fluorozircónico al 45 % + 0,37 gramos por litro de fluoruro de cromo (III) tetrahidratado + 0,82 gramos por litro de nitrato de cromo (III) monohidratado + 0,009 gramos por litro de bifluoruro de amonio + carbonato de amonio ajustado a un pH de aproximadamente 4.

Los paneles se sumergieron después en la composición anterior 1 o en la composición anterior 3 a  $43 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Otros paneles se sumergieron en la composición 2 o la composición 4 anteriores a una temperatura de  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Después, los paneles se secaron en un horno a  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos).

- 35 Algunos paneles ("no sellados") se sometieron al tratamiento con pulverización de sal como se ha detallado previamente, de acuerdo con ASTM B117-07 durante 336 horas. Adicionalmente, algunos paneles se sellaron después de las etapas anteriores utilizando bien el pretratamiento E-CLPS® 1900 al 2 % en v/v a un pH de aproximadamente 5 o bien el pretratamiento E-CLPS® 1900 al 4 % en v/v a un pH de aproximadamente 5,5. Los paneles sellados se secaron en un horno a  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos y después se sometieron al tratamiento de pulverización con sal.
- 40

Los siguientes resultados se determinaron usando un sistema de clasificación para la pulverización con sal. 1 es sin marcas o casi sin ellas. 2 es moteado ligero, manchado o decoloración. 3 es menor de o igual a cinco manchas oscuras y/o rayas oscuras en las que no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo. 4 es marginal donde hay más de o igual a seis manchas oscuras y/o rayas oscuras donde no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo. 5 es un fallo con agujeros y o con corrosión blanca y los agujeros pueden notarse con la yema del dedo. Estas puntuaciones no incluyen las áreas del panel que están a menos de  $12,5 \text{ mm}$  de los bordes ni las rayas que se originan en los bordes.

45

### Resultados de pulverización con sal

|               | Sin sellado | Sellado con 2 % de E-CLPS® 1900 | Sellado con 4 % de E-CLPS® 1900 |
|---------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Composición 1 | 4           | 4                               | 4                               |
| Composición 2 | 1-2         | 3                               | 1                               |
| Composición 3 | 1           | 1                               | 4                               |
| Composición 4 | 1           | 1                               | 1                               |



Los resultados muestran que los pretratamientos aclarados superan el ensayo de corrosión con las composiciones 3 y 4 consiguiendo excelentes resultados ya sea sin sellado o con sellado con 2 % de E-CLPS® 1900. Este ejemplo parece mostrar que el silano no es necesario para la mera resistencia a la corrosión, pero otros ensayos han mostrado que es conveniente tener el silano en alguna parte del sistema para lograr una buena adherencia de la pintura.

**Ejemplo 6**

Este ejemplo se llevó a cabo para determinar el efecto de variar la fuente de cromo (III) así como para considerar el efecto sobre la resistencia a la corrosión sin ningún silano o sellado y después con el silano en el pretratamiento y con y sin una etapa de sellado.

En particular, se limpiaron diversos paneles de la aleación de aluminio 2024-T3 con el limpiador Bulk Kleen® 737G, 15 gramos por litro mediante inmersión a 60 °C durante 5 minutos. A continuación se enjuagaron los paneles con agua del grifo en condiciones ambiente durante 1 minuto. Después se enjuagaron los paneles con agua desionizada en condiciones ambiente durante 1 minuto.

Los paneles se sumergieron después en las siguientes composiciones de pretratamiento:

Tabla 1: Composiciones de revestimiento de conversión

| Constituyente                          | Composición de trabajo (g/l) |       |       |       |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|
|  | 1                            | 2     | 3     | 4     |
| Ácido hidrofurozircónico al 45 %       | 3,0                          | 3,0   | 3,0   | 3,0   |
| Fluoruro de cromo (III) tetrahidratado | 0,4                          | 0,2   | 0,2   | 0     |
| Nitrato de cromo (III) nonahidratado   | 0,8                          | 1,2   | 1,4   | 1,6   |
| Bifluoruro de amonio                   | 0,009                        | 0,009 | 0,009 | 0,009 |

En lo que se refiere a lo indicado en la tabla 2 a continuación, la descripción de “solo inorgánicos” es como se describe en la tabla 1 anterior pero con el pH ajustado a 4 con carbonato de amonio. En la tabla 2 a continuación en la que el pretratamiento se describe como “inorgánicos + silano”, se añadieron 3,35 g/l de aminopropiltreoxisilano a las composiciones de la tabla 1, después se ajustó el pH de nuevo a 4 con ácido hidrofurozircónico al 45 %.

Después de las etapas anteriores de limpieza, en las realizaciones “no selladas” descritas en la tabla 2, se aplicó el revestimiento de conversión sumergiendo el panel en la composición descrita en este ejemplo durante cinco minutos a 43 °C. Después, se enjuagaron los paneles con agua desionizada a temperatura ambiente durante treinta segundos. A continuación, se secaron los paneles en un horno a 38 °C durante cinco minutos. En la realización “sellada” descrita en la tabla 2 a continuación, en vez de pasar por la última etapa de secado, los paneles se pusieron en contacto con un sellador sumergiéndolos después de haber sido enjuagados con agua desionizada en condiciones ambiente durante treinta segundos, en una composición selladora que comprende el tratamiento E-CLPS® 1900 al 2 % en v/v en condiciones ambiente durante treinta segundos. Después, el sellador se secó exponiendo la aleación metálica a 38 °C en un horno, durante cinco minutos.

Los resultados se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2: Clasificaciones de pulverización con sal para paneles de aluminio 2024 T3

| Descripción          | Sellado | Composición |     |     |     |
|----------------------|---------|-------------|-----|-----|-----|
|                      |         | 1           | 2   | 3   | 4   |
| Solo inorgánicos     | No      | 1-2         | 1-2 | 1   | 1   |
| inorgánicos + silano | No      | 3           | 2   | 1-2 | 1-2 |
| inorgánicos + silano | Sí      | 3-4         | 2   | 1-2 | 1-2 |

A continuación está la guía de clasificación:  
 Guía de clasificación:  
 1: sin marcas o casi sin ellas  
 2: ligero moteado, manchado o decoloración  
 3: ≤ 5 manchas oscuras y/o rayas oscuras, no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo  
 4: marginal, ≥ 6 seis manchas y/o rayas oscuras, no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo  
 5: fallo, agujeros y/o corrosión blanca, se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo  
 Nota: Las puntuaciones excluyen las zonas del panel que están a menos de 12,5 mm de los bordes y las rayas que se originan en los bordes.

Una vez más, estos ejemplos muestran que es posible conseguir una buena resistencia básica a la corrosión sin que haya silano en el sistema.

**Ejemplo 7**

5 Este ejemplo se llevó a cabo para determinar cómo podrían afectar diversas composiciones y procedimientos a la adherencia de la pintura. Los paneles de ensayo de estos ejemplos fueron todos de aleación de aluminio 6061 y el procedimiento de pretratamiento se proporcionó mediante pulverización convencional. La tabla 3 a continuación proporciona las diversas composiciones de revestimiento de conversión.

Tabla 3: Composiciones de revestimiento de conversión

| Constituyente                          | Composición de trabajo (g/l) |                |
|--|------------------------------|----------------|
|  | 1 (sin silano)               | 2 (con silano) |
| Ácido hidrofluorozircónico al 45 %     | 2,14                         | 3,40           |
| Fluoruro de cromo (III) tetrahidratado | 0,84                         | 0,84           |
| Bifluoruro de amonio                   | 0,01                         | 0,01           |
| Aminopropiltriethoxisilano             | 0                            | 3,80           |

10 El resto de las composiciones era agua.

La tabla 4 describe como se llevaron a cabo los ciclos del procedimiento de pulverización dando las distintas temperaturas y tiempos. Todas las etapas se realizaron mediante inmersión excepto la etapa de limpieza y la etapa de revestimiento de conversión que se proporcionaron por pulverización y la etapa de enjuagado con agua desionizada que fue pulverización de niebla. Bulk Kleen® 855 es un limpiador con silicato formulado para su aplicación mediante pulverización y está disponible en el cesionario de la presente solicitud de patente. Como puede verse, el procedimiento de “secado en el sitio” implica secar el recubrimiento de conversión directamente, sin que intervenga ninguna etapa de enjuagado de agua o ninguna de capa de sellado. El procedimiento “con enjuagado” implica simplemente enjuagar el revestimiento de conversión con agua desionizada y después secar el panel enjuagado, sin intervención de una etapa de sellado. Finalmente, la etapa de “enjuagado con sellado” implica tanto enjuagar el revestimiento de conversión con agua desionizada como aplicar una capa de sellado al panel enjuagado y, después finalmente secarlo.

Tabla 4: Ciclos del procedimiento de pulverización

| Paneles de extrusión de aleación 6061, 7,6 cm x 30,5 cm      |                       |           |                       |
|--|-----------------------|-----------|-----------------------|
|  | Secado <i>in situ</i> | Enjuagado | Enjuagado con sellado |
| <b>Bulk Kleen® 855:</b> 3 %, 57 °C, 90 s                     | √                     | √         | √                     |
| <b>Enjuagado con ADI:</b> 30 s ambiente                      | √                     | √         | √                     |
| <b>Enjuagado con ADI:</b> 30 s ambiente                      | √                     | √         | √                     |
| <b>Revestimiento de conversión:</b> 43 °C, pH = 4, 30 s      | √                     | √         | √                     |
| <b>Enjuagado con ADI:</b> ambiente, niebla pulverizada, 10 s |                       | √         | √                     |
| <b>Sellado:</b> E-CLPS® 1900 al 2 %, ambiente, 30 s          |                       |           | √                     |
| <b>Secado:</b> pistola de aire caliente                      | √                     | √         | √                     |

25 Los paneles tratados se pintaron mediante pulverización con Valspar 2020, una pintura de poliéster, líquida, usada típicamente para extrusiones. El espesor de la película fue de aproximadamente 30,5 µm - 38,1 µm y la dureza de la película fue aproximadamente 2H.

Se realizaron dos ensayos para evaluar la adherencia de la pintura de las diversas composiciones y procedimientos. Estos ensayos son los de resistencia al impacto y el ensayo de adherencia con agua hirviendo.

Ensayos de adherencia de la pintura

30 Como se describen en AAMA 2605-05.

Resistencia al impacto

Procedimiento: La superficie pintada se impacta con un objeto de punta redonda de 1,59 cm de diámetro utilizando

5 fuerza suficiente para producir una abolladura o muesca sobre la muestra de ensayo de aproximadamente 2,5 mm de profundidad. A continuación se aplica una cinta adhesiva (Permacel 99 o equivalente) sobre el área impactada y se presiona fuertemente hacia abajo para eliminar burbujas de aire y huecos. La cinta se despegará rápidamente en ángulo recto respecto del plano de la superficie que se está ensayando. El ensayo se realiza en condiciones ambiente en un intervalo de temperatura de 18 a 27 °C. Un impacto frontal es cuando el objeto golpea directamente la superficie de ensayo, produciendo un área de impacto cóncava. Un impacto dorsal es cuando el objeto golpea la superficie de ensayo por detrás, produciendo un área de impacto convexa. Clasificación: se define el fracaso cuando se recoge pintura del área impactada. Las grietas minúsculas son permisibles.

Adherencia con agua caliente

10 Procedimiento: Se raya la superficie pintada con una rejilla cuadrada de 11 x 11, estando separadas entre sí las rayas paralelas aproximadamente 1 mm. Cada raya penetra la película de pintura hasta el sustrato. La muestra rayada se sumerge a continuación en agua desionizada hirviendo durante 20 minutos. Después de 20 minutos, se saca la muestra del agua hirviendo y se seca con un paño. Antes de 5 minutos, se aplica cinta adhesiva al área rayada y se despegará tal como se ha descrito previamente.

15 Clasificación: Se informa la pérdida de adherencia como el porcentaje del área dentro de la rejilla que muestra recogida de pintura.

La tabla 5 a continuación muestra los resultados de los ensayos de adherencia.

Tabla 5: Resultados de los ensayos de adherencia de pintura

| Composición    | Procedimiento         | Impacto |        | Adherencia con agua caliente:<br>% de pérdida de pintura |
|----------------|-----------------------|---------|--------|--|
|                |                       | Frontal | Dorsal |  |
| 1 (sin silano) | Enjuagado             | Pasa    | Falla  | 10   |
| 1 (sin silano) | Enjuagado con sellado | Pasa    | Pasa   | 2  |
| 2 (con silano) | Secado en el sitio    | Pasa    | Pasa   | 15 – 20  |
| 2 (con silano) | Enjuagado             | Pasa    | Pasa   | 5  |

20 Como puede verse, parece que, sin nada de silano en el sistema, es difícil obtener una adherencia de la pintura adecuada (véase por ejemplo la primera fila). Además, si el silano está en la composición del revestimiento de conversión, parece necesario al menos enjuagar esa composición antes de pintar o no hay una adherencia de la pintura muy aceptable, de acuerdo con los resultados del ensayo con agua hirviendo (véase la composición de la tercera fila). Los otros dos ejemplos de la tabla 5 funcionan ambos adecuadamente bien siendo el mejor el que no tiene silano en la composición de revestimiento de conversión, pero en cualquier caso enjuagando y usando después una capa selladora que comprende el silano.

**Ejemplo 8**

30 Este ejemplo se hizo para determinar el efecto de añadir a la composición de trabajo un polímero que tiene o bien grupos funcionales carboxílicos, o bien grupos hidroxilo o una combinación tanto de grupos carboxílicos como hidroxílicos. En particular, se usaron un poli(metilviniléter/ácido maleico) y un poli(alcohol vinílico). En particular, se usó un poli(metilviniléter/ácido maleico) vendido con la marca registrada Gantrez S97-BF. Además, se usó también un poli(alcohol vinílico) vendido con la marca registrada Celvol 08125.

35 La tabla 6 a continuación muestra las diversas composiciones de trabajo. Gantrez S97-BF es una composición acuosa al 12 % (de no volátiles) y Celvol 08-125 es una composición acuosa al 8 % (de no volátiles) de poli(alcohol vinílico).

Tabla 6: Composiciones de pretratamiento

| Constituyente                        | Composición de trabajo* |                      |                            |              |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|--------------|
|                                      | Solo silano             | Silano + carboxilato | Silano + carboxilato + PVA | Silano + PVA |
| E-CLPS® 1900                         | 2 % v/v                 | 2 % v/v              | 2 % v/v                    | 2 % v/v      |
| Gantrez S97-BF                       | 0                       | 2,3 g/l              | 2,3 g/l                    | 0            |
| Celvol 08-125                        | 0                       | 0                    | 1,8 g/l                    | 1,8 g/l      |
| CrF <sub>3</sub> 4H <sub>2</sub> O   | 0,42 g/l                | 0,42 g/l             | 0,42 g/l                   | 0,42 g/l     |
| 45 % H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> | 0,66 g/l                | 0,66 g/l             | 0,66 g/l                   | 0,66 g/l     |

\*pH de trabajo ajustando a 4,0, cuando es necesario, con carbonato de amonio

La tabla 7 a continuación muestra los ciclos del procedimiento de inmersión, ya sean “secado en el sitio”, “enjuagado” o bien “enjuagado y sellado”. Se usó una capa sellante similar a la del ejemplo 7. Se usaron las tres mismas etapas preliminares que en los ejemplos previos. Como base para aplicar el pretratamiento se usó el procedimiento de inmersión, que se realizó a 43 °C durante cinco minutos, como se indica en la tabla 7.

5 **Tabla 7: Ciclos de los procedimientos de inmersión**

|   | “Secado <i>in situ</i> ” | “Enjuagado” | “Enjuagado y sellado” |
|---|--------------------------|-------------|-----------------------|
| <u>Limpieza</u> : Bulk Kleen® 737G, 15g/l, 60 °C, 5 min.  | √                        | √           | √                     |
| <u>Enjuagado</u> : ambiente, 1 min                        | √                        | √           | √                     |
| Enjuagado ADI: ambiente, 1 min                            | √                        | √           | √                     |
| Pretratamiento: 43 °C, 5 min                              | √                        | √           | √                     |
| Enjuagado ADI: ambiente, 1 min                            |                          | √           | √                     |
| <u>Sellado</u> : E-CLPS® 1900 al 2 %, v/v, ambiente, 30 s |                          |             | √                     |
| <u>Secado</u> : horno a 38 °C, 5 min                      | √                        | √           | √                     |

La tabla 8 a continuación muestra los resultados de pulverización con sal neutra.

**Tabla 8: resultados de pulverización con sal neutra**

| Paneles de aleación de aluminio 2027-T3 de 10,16 cm x 15,24 cm 336 horas de exposición por ASTM B117   |             |                      |                            |              |
|--|-------------|----------------------|----------------------------|--------------|
| Procedimiento  | Solo silano | Silano + carboxilato | Silano + carboxilato + PVA | Silano + PVA |
| Secado en el sitio   | 3           | 2-3                  | 1                          | 4            |
| Solo enjuagado   | 4           | 1-2                  | 1-2                        | 4-5          |
| Enjuagado y sellado  | 4           | 1-2                  | 2                          | 4-5          |
| Guía de clasificación:<br>1: sin marcas o casi sin ellas<br>2: ligero moteado, manchado o decoloración<br>3: ≤ 5 manchas oscuras y/o rayas oscuras, no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo<br>4: marginal, ≥ 6 seis manchas y/o rayas oscuras, no se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo<br>5: fallo, agujeros y/o corrosión blanca, se puede notar la formación de agujeritos con la yema del dedo |             |                      |                            |              |

10 Como puede verse, la adición del carboxilato mejoró la resistencia frente a la corrosión respecto de la composición con solo silano ligeramente en los tres procedimientos. Por otra parte, la inclusión del poli(alcohol vinílico) parece ser perjudicial para el rendimiento de la resistencia a la corrosión en los tres casos. En vista del rendimiento perjudicial del PVA solo, es sorprendente que la inclusión de ambos componentes, carboxilato y PVA, de lugar a un conjunto de resultados de pulverización con sal mejorado en comparación con el caso de la composición con solo silano.

15

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para tratar una superficie metálica, comprendiendo dicha composición agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional, un compuesto de un elemento del grupo IV-B y al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo.
- 5 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elemento del grupo IV-B es el ácido fluorozircónico.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el silano órgano-funcional se selecciona del grupo que consiste en un aminopropiltrióxido-silano, un mercaptosilano y un epoxisilano.
- 10 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de cromo trivalente comprende nitrato de cromo o fluoruro de cromo.
5. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el compuesto de cromo trivalente es fluoruro de cromo, el silano órgano-funcional es un aminopropiltrióxido-silano y el compuesto de un elemento del grupo IV-B es ácido fluorozircónico, y el fluoruro de cromo está presente en una cantidad del 0,01 al 0,15 % en peso (como  $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); el aminopropiltrióxido-silano está presente en una cantidad del 0,04 al 0,5 % en peso; y el ácido fluorozircónico está presente en una cantidad del 0,01 al 0,2 % en peso, y la composición tiene un pH de 3,5 a 4,5.
- 15 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el al menos un polímero comprende poli(metilviniléter/ácido maleico) y poli (alcohol vinílico).
7. Un procedimiento de tratamiento de una superficie metálica, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional, un compuesto de un elemento del grupo IV-B y al menos un polímero que tiene una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el metal es aluminio o una aleación de aluminio.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el al menos un polímero comprende poli(metilviniléter/ácido maleico) y poli (alcohol vinílico).
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 7 que comprende además, antes de la etapa de poner en contacto, las etapas de:
- limpiar la superficie metálica para formar una superficie metálica limpia; y enjuagar la superficie metálica limpia con agua.
11. Un procedimiento de tratamiento de una superficie metálica, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 30 poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano órgano-funcional, un compuesto de un elemento del grupo IV-B y al menos un polímero que tiene uno o ambos de una pluralidad de grupos funcionales carboxílicos y una pluralidad de grupos hidroxilo; y sellar la superficie metálica poniendo en contacto la superficie metálica con una composición selladora que comprende agua y un silano órgano-funcional.