

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 871**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 10/30 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2009 PCT/US2009/037372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09117397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2009 E 09722358 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2265741**

54 Título: **Método de tratamiento de metales con una composición de revestimiento**

30 Prioridad:

17.03.2008 US 37153

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

07.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOODREAU, BRUCE, H.;
LIU, JIANPING;
KAPIC, EDIS y
FEBBRARO, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 622 871 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

Método de tratamiento de metales con una composición de revestimiento

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un revestimiento se aplica a menudo a sustratos metálicos, especialmente sustratos metálicos que contienen hierro, tal como acero, antes de la aplicación de un revestimiento protector o decorativo. El revestimiento puede ayudar a minimizar la cantidad de corrosión al sustrato metálico, si y cuando, el sustrato metálico se expone a la humedad y el oxígeno. Muchas de las composiciones de revestimiento de pretratamiento conocidas y utilizadas actualmente se basan en fosfatos metálicos y algunas se apoyan en un enjuague que contiene cromo. Los fosfatos metálicos y las soluciones de enjuague con cromo producen corrientes de desechos que son perjudiciales para el medio ambiente. Como resultado, existe el costo cada vez mayor asociado con su eliminación.

Se conocen composiciones de revestimiento que se pueden aplicar sin soluciones de enjuague con cromo, por ejemplo, se ha descrito y se conoce en la técnica el tratamiento posterior de metales fosfatados con soluciones de enjuague que contienen zirconio. Sin embargo, tales soluciones de enjuague que contienen zirconio, libres de cromo generalmente sólo son apropiadas para su uso sobre un número limitado de sustratos metálicos, y la generación de corrientes de desechos de fosfato metálico no se alivia.

La EP 1 571 237 A1 (Nihon Parkerizing et al.) describe una solución acuosa para el tratamiento de una superficie que comprende uno o más de un material ferrífero, material zincífero, material aluminífero y material magnesífero. La solución acuosa de tratamiento de superficie de esta cita tiene un pH desde 2 a 6 y contiene: desde 5 a 5000 ppm de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de zirconio y compuestos de titanio; y, desde 0.1 a 100 ppm de iones fluoruro libres. En una realización, la solución acuosa de tratamiento contiene además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de calcio, compuestos de magnesio y compuestos de estroncio. En una realización adicional, la solución acuosa de tratamiento comprende: desde 1000 a 50000 ppm de un grupo nitrato; al menos un oxoácido o sal del mismo; al menos un polímero soluble en agua o dispersable en agua; y/o al menos un agente de superficie activa.

La EP 1 405 933 A1 (Nihon Parkerizing et al.) describe una composición de dos componentes para el tratamiento de superficies que contienen hierro y zinc, comprendiendo dicha composición; (A) un compuesto que contiene al menos un elemento metálico (M) seleccionado entre Ti, Zr, Hf y Si; y (B) un compuesto que contiene flúor como una fuente de HF. La composición de tratamiento de esta cita se caracteriza porque la relación molar ($K = A/B$) de los metales (M) en los compuestos del componente (A) al compuesto (B) que contiene flúor, basado en el HF obtenido mediante la conversión de todos los átomos de flúor en el compuesto que contiene flúor, está en el intervalo de $0.06 \leq K \leq 0.18$,

Se han descrito composiciones de revestimiento no cromadas que contienen un fluoroácido tal como ácido fluorotánico, sílica y un polímero soluble en agua tal como un polímero de ácido acrílico y/o un polímero con función hidroxilo. Calentando la sílica y el fluoroácido, la sílica se disuelve, o al menos se disuelve parcialmente hasta que la solución es transparente. Como resultado de su disolución, las partículas de sílica utilizadas en estas composiciones de revestimiento no se consideran partículas estables en ácido. El pH de estas composiciones es muy ácido, y oscila entre 0 y 4, preferiblemente entre 0 y 1. Las composiciones de revestimiento pueden mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos de acero y de acero galvanizado.

Se han descrito otras composiciones de revestimiento para formar un revestimiento sobre sustratos metálicos, excepto el aluminio. Dicha composición de revestimiento puede incluir un compuesto oxidante tal como ácido nítrico o peróxido de hidrógeno, silicato o partículas de dióxido de silicio, y un anión de metal, anión oximetálico o fluorometalato de Ti, Zr, Ce, Sr, V, W y Mo.

También se ha descrito otra composición de revestimiento no cromado que contiene un agente de tratamiento de superficies metálicas, sílica dispersable en agua, y uno o más de un compuesto de zirconio o titanio, compuesto tiocarbonilo y una resina acrílica soluble en agua. Los agentes de tratamiento de superficies metálicas son agentes de acoplamiento de silano que se usan por lo general en la industria de revestimiento para mejorar la adhesión entre el revestimiento previo y el revestimiento decorativo.

También se ha descrito otra composición de revestimiento no cromado que contiene un sistema de polímero reticulado, que incluye un copolímero con función acrílico e hidroxilo o el producto de reacción de un polímero acrílico y un polímero con función hidroxilo. A estas composiciones se les puede adicionar un fluoroácido tal como ácido fluorozirconico o ácido fluorotánico. Tales composiciones con la adición de sílica dispersa y un carbonato de amonio que contiene un metal del grupo IVB se han descrito también,

Desafortunadamente, mientras que el uso de soluciones de enjuague con cromo ha disminuido, y aunque se han sugerido y utilizado varias composiciones de revestimiento en lugar de composiciones de fosfato y revestimientos basados en cromato, revestimientos de pretratamiento sin fosfato y cromato para sustratos, particularmente,

5 sustratos multimetálicos, que presentan la protección contra la corrosión, la adherencia y otras propiedades de desempeño del revestimiento de revestimientos conocidos de fosfato y cromato no han sido adecuadamente proporcionados en la técnica. Además de no cumplir con los estándares de desempeño de corrosión, adherencia y revestimiento de revestimientos anteriores que contienen fosfato y cromato, los revestimientos conocidos sin fosfato y sin cromato requieren generalmente grandes cantidades de agua y/o energía en uso, y generalmente producen grandes cantidades de lodo en los baños de aplicación, el lodo que tiene que ser eliminado lo que resulta en un funcionamiento menos eficiente y unos costes más elevados.

10 BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

15 La presente invención se refiere, en general, a métodos de composiciones de revestimiento de uso para sustratos metálicos que tienen tanto contenidos ventajosos de fluoruro libre como ventajosos contenidos de fluoruro totales; incluyendo adicionalmente, el mantenimiento de contenidos libres de fluoruro, y contenidos totales de fluoruro, de tales composiciones en uso. Los métodos y las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención pueden proporcionar revestimientos sobre superficies metálicas que ofrecen una mayor protección frente a la corrosión, una excelente adherencia y propiedades de revestimiento, y están libres de cromato poco sano para el medio ambiente

20 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta, método que comprende:

(a) proporcionar una composición de revestimiento que comprende un compuesto de fluoroácido de la fórmula general (I):



30 en donde p es 1 o 2; q es 1; r es 2, 3, 4, 5, o 6; y s es 0, 1, o 2; X representa al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos; y M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr;

35 (b) poner en contacto múltiples sustratos metálicos individuales seleccionados de acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, acero revestido con metal de zinc, aleaciones de zinc, aleaciones de aluminio y sustratos de acero chapado en aluminio con la composición de recubrimiento; y

(c) entre el contacto de múltiples sustratos individuales adicionando a la composición un componente seleccionado del grupo que consiste en compuestos libres de flúor de un elemento M que es el mismo que M en la fórmula (I),

40 en donde se determina el contenido de fluoruro libre y la relación molar del contenido total de fluoruro: elemento M de la composición y se adiciona el componente para ajustar el contenido de fluoruro libre de 5 hasta 155 ppm y la relación molar del contenido total de fluoruro: elemento M de 4:1 a 24:1.

45 En diversas realizaciones preferidas de tales métodos, los métodos pueden incluir (c) adicionar además a la composición de revestimiento un componente seleccionado del grupo que consiste en otros compuestos libres de flúor de compuestos de metal del Grupo 2, compuestos de metal del Grupo 12, Compuestos del Grupo 13, compuestos del Grupo 14, y combinaciones de los mismos.

50 Otra realización de la presente invención incluye artículos que comprenden un sustrato que tiene una superficie metálica, en donde al menos una porción de la superficie metálica está recubierta por un método o con una composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las diversas realizaciones de la presente invención

55 En diversas realizaciones preferidas de métodos y composiciones de acuerdo con la presente invención, M en la fórmula general (I) representa zirconio (Zr). También, en diversas realizaciones preferidas de métodos y composiciones de acuerdo con la presente invención, el componente incluye carbonato de zirconio básico. Además, en diversas realizaciones preferidas de métodos y composiciones de acuerdo con la presente invención, las composiciones de revestimiento comprenden además iones metálicos divalentes, tales como, por ejemplo, iones Cu^{2+} .

60 En los métodos de acuerdo con la presente invención, los métodos comprenden además determinar el contenido de fluoruro libre de la composición de revestimiento. En los métodos de acuerdo con la presente invención, los métodos comprenden además determinar el contenido de fluoruro libre de la composición de revestimiento y la relación molar de fluoruro total: elemento M de la composición de revestimiento.

65 En diversas realizaciones preferidas de métodos de acuerdo con la presente invención, donde el contenido de fluoruro libre se ajusta y se determina, un valor ajustado deseado apropiado es de 10 a 100 ppm, y en orden creciente de preferencia, desde 5 o 10 a: por debajo de 100 ppm; por debajo de 85 ppm; por debajo de 80 ppm; por

debajo de 75 ppm; por debajo de 55 ppm; por debajo de 45 ppm; por debajo de 32.5 ppm; por debajo de 30 ppm; por debajo de 27.5 ppm; por debajo de 25 ppm; por debajo de 22.5 ppm; y por debajo de aproximadamente 20 ppm.

5 En algunos contenidos de fluoruro libre por debajo de 5 ppm, el metal M (por ejemplo, Zr) podría ser estable en la composición (esto es, no precipitar), pero como el valor del fluoruro libre se aproxima a cero, es más probable que ocurra la precipitación.

10 Cuando los contenidos de fluoruro libre incluyen valores por encima de 155 ppm, se pueden mantener propiedades de corrosión ventajosas, pero el peso del revestimiento puede comenzar a deteriorarse.

15 Además, en diversas realizaciones preferidas de métodos de acuerdo con la presente invención, donde la relación molar de fluoruro total: elemento M se ajusta y se determina, un valor ajustado deseado apropiado es, en orden creciente de preferencia, aproximadamente: 4:1 a 18:1; 4:1 a 17.5:1; 4:1 a 17.1; 4:1 a 16:1; 4:1 a 15:1, 4:1 a 14:1; 4:1 a 13:1; 4:1 a 12:1; 4:1 a 11:1; 4:1 a 10:1; 4:1 a 9:1; y, 4:1 a 8.5:1.

20 Se ha encontrado sorprendentemente que la adición de los compuestos libres de flúor de un elemento M como se definió anteriormente en donde M es el mismo M que en la fórmula (I) (por ejemplo, carbonato de zirconio básico) y opcionalmente uno o más de compuestos metálicos del Grupo 2 (por ejemplo, sales de calcio y/o magnesio), compuestos metálicos del Grupo 12 (por ejemplo, sales de zinc), compuestos del Grupo 13 y compuestos del Grupo 14 (por ejemplo, compuestos de silicio, aluminio y/o boro), a composiciones de tratamiento de metal fluorometalato pueden mejorar la protección contra la corrosión proporcionada por los revestimientos que resultan de tales tratamientos.

25 Las composiciones y métodos de acuerdo con la presente invención son apropiados para uso en sustratos metálicos compuestos que contienen dos o más metales diferentes, el revestimiento se adhiere muy bien y el peso del revestimiento no se ve afectado negativamente por la adición de los diversos componentes adicionados.

30 Se ha encontrado sorprendentemente que el ajuste y/o el mantenimiento de las composiciones de revestimiento de modo que el contenido de fluoruro libre y la relación molar de fluoruro total: elemento M de las composiciones está (están) en un valor deseado pueden mejorar la protección contra la corrosión proporcionada por revestimientos preparados sobre superficies metálicas que utilizan dichas composiciones.

35 De acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención, se puede ajustar tanto la relación molar de fluoruro total: elemento M como el contenido de fluoruro libre de la composición, y el valor deseado para cada propiedad de la composición de revestimiento se puede seleccionar entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente en combinación entre sí. De este modo, todas y cada combinación de los valores deseados mencionados anteriormente para cada una de la relación molar de fluoruro total: elemento M y contenido de fluoruro libre está comprendida dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, las propiedades de la composición de revestimiento se pueden ajustar de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención de modo que la relación molar de fluoruro total: elemento M es de 4:1 a 18:1 y el contenido de fluoruro libre es inferior a aproximadamente 50 ppm o de modo que la relación molar de fluoruro total: elemento M es de 4:1 a 12:1 y el contenido de fluoruro libre es inferior a aproximadamente 75 ppm, o de modo que la relación molar de fluoruro total: elemento M es de 4:1 a 8.5:1 y el contenido de fluoruro libre es inferior a aproximadamente 25 ppm, etc.

45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS DIVERSAS VISTAS DEL DIBUJO

50 El resumen anterior, así como la siguiente descripción detallada de la invención, se comprenderán mejor cuando se lean conjuntamente con los dibujos adjuntos. Con el fin de ayudar en la explicación de la invención, se muestran en los dibujos realizaciones representativas que se consideran ilustrativas. Se debe entender, sin embargo, que la invención no se limita de ninguna manera a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

En los dibujos:

55 La figura 1 es una comparación gráfica de la protección contra la corrosión proporcionada por las composiciones de acuerdo con tres realizaciones de la presente invención y dos composiciones comparativas; y

La figura 2 es un gráfico de la concentración de fluoruro libre (ppm) frente a la medición relativa de mV para varias composiciones de revestimiento.

60 Todas las referencias a porcentajes y relaciones, a menos que se indique lo contrario, son en peso.

65 La presente invención incluye métodos que comprenden proporcionar una composición de revestimiento, poner en contacto un sustrato metálico con la composición de revestimiento; y adicionar uno o más componentes seleccionados a la composición de revestimiento. El uno o más componentes se pueden adicionar a la composición de revestimiento en cualquier momento, esto es, antes, después y/o durante el contacto del sustrato metálico con la composición de revestimiento. De acuerdo con la reivindicación 1, la adición de un componente seleccionado a la

composición de revestimiento ocurre entre el contacto de múltiples sustratos individuales con la composición de revestimiento

Las composiciones de revestimiento proporcionadas de acuerdo con las diversas realizaciones del método de la presente invención incluyen un fluoroácido. Los fluoroácidos apropiados para uso en las composiciones de revestimiento de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención incluyen fluoruros de ácido y/o oxifluoruros de ácido con un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr. Un fluoroácido apropiado debe preferiblemente ser soluble en agua y preferiblemente comprender al menos 1 átomo de flúor y al menos un átomo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr. Tales fluoroácidos apropiados son a veces referidos por los trabajadores en el campo como "fluorometalatos".

Los fluoroácidos apropiados se pueden definir mediante la siguiente fórmula general (I):



en donde: X representa hidrógeno o cationes apropiados tales como cationes de amonio, metal, metal alcalinotérreo o metal alcalino; y M representa un elemento de metal, semimetal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr. El elemento representado por "M" se denomina en este documento simplemente como "el metal fluoroácido", "el metal" y/o "el elemento M", por conveniencia. Además, en dicha fórmula general (I): p es 1 o 2; q es 1; r es 2, 3, 4, 5, o 6; y, s es 0, 1, o 2. Un fluoroácido particularmente preferido es H_2ZrF_6 .

Aunque se prefieren los fluoroácidos donde X representa hidrógeno, uno o más de los átomos de H pueden ser sustituidos por cationes apropiados tales como cationes de amonio, metal, metal alcalinotérreo o metal alcalino (por ejemplo, el fluoroácido puede estar en forma de una sal, siempre que dicha sal sea soluble en agua o dispersable en agua).

Los fluoroácidos preferidos apropiados para su uso en las composiciones de revestimiento de la invención incluyen ácido fluorotitanico (H_2TiF_6), ácido fluorozirconico (H_2ZrF_6) y sales de cada uno de ellos. Algunas de las sales que se pueden usar incluyen sales de metal alcalino y amonio, por ejemplo, Na_2MF_6 y $(NH_4)_2MF_6$, donde M es Ti y Zr. Un fluoroácido particularmente preferido es el ácido fluorozircónico.

La concentración del uno o más fluoroácidos, calculados sobre la base del metal en el fluoroácido, en las composiciones de revestimiento de la invención pueden ser relativamente bajas. Por ejemplo, se puede utilizar una concentración de fluoroácido de aproximadamente 5 ppm (calculada como M, por ejemplo, Zr), y todavía proporcionar revestimientos resistentes a la corrosión (ppm = partes por millón). La concentración de uno o más fluoroácidos en la composición de revestimiento es de aproximadamente 5 ppm (aproximadamente 0.0005% en peso) a aproximadamente 10.000 ppm (aproximadamente 1.0% en peso), preferiblemente desde aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 5000 ppm. Las concentraciones preferidas de uno o más fluoroácidos en las composiciones de revestimiento incluyen desde aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 3000 ppm, más preferiblemente desde aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm. La concentración final, por supuesto, dependerá de la cantidad de agua utilizada para preparar las composiciones de revestimiento de la invención.

Las composiciones de revestimiento proporcionadas de acuerdo con las diversas realizaciones del método de la invención pueden comprender adicionalmente partículas estables en ácido. Las partículas se consideran estables en ácido si el cambio en la viscosidad, tal como se mide en una muestra de ensayo, como se describe en este documento en el subtítulo, "Procedimiento de ensayo para partículas estables en ácido", es de diez segundos o menos, preferiblemente cinco segundos o menos. En las realizaciones más preferidas, las partículas estables en ácido tendrán un cambio en la viscosidad de un segundo o menos. Por lo general, cuanto más bajo es el cambio de viscosidad, más estables son las partículas en ácido, es decir, en una solución acuosa con un pH de 3 a 7.

El término "cambio de viscosidad" utilizado en este documento refleja la medición de viscosidad realizada de acuerdo con el procedimiento de ensayo descrito más adelante. Algunas partículas estables en ácido apropiadas para uso en composiciones de acuerdo con la invención, cuando se someten al procedimiento de ensayo descrito a continuación, pueden disminuir realmente en 96 horas la viscosidad de modo que el cambio medido de la viscosidad es menor que cero.

Procedimiento de ensayo para artículos estables en ácido:

Se prepara una solución reguladora de acetato de sodio/ácido acético con un pH de aproximadamente 5.0 acidificando la solución con ácido clorhídrico. A 20 mL de solución reguladora, se le adicionan 20 mL de las partículas seleccionadas, como una dispersión acuosa. Como una muestra de ensayo, la dispersión de partículas debe tener una concentración de sólidos de aproximadamente 30% en peso. Si la dispersión de partícula seleccionada tiene un % en peso superior, diluir la dispersión hasta un 30% en peso. A continuación, la solución se agita durante diez minutos. La viscosidad de la solución se mide después de agitar como tiempo cero, y luego se mide nuevamente después de permanecer a temperatura ambiente durante 96 horas.

La medición de la viscosidad se puede llevar a cabo utilizando un aparato de copa Zahn de Gardner Laboratory Division, Pacific Scientific Co. La copa Zahn de viscosidad es una pequeña copa en forma de U suspendida de un alambre. La copa tiene un orificio, que está disponible en diversos tamaños, en su base. Por ejemplo, la copa Zahn #

2 utilizada en el ensayo de estabilidad de ácido está certificada según ASTM D4212 con un diámetro de orificio de 2.69 mm. La viscosidad de una muestra se mide sumergiendo completamente la copa en la muestra de ensayo. A continuación, la copa se retira completamente de la muestra. El tiempo en segundos desde el momento en que la parte superior de la copa emerge de la muestra hasta que una porción de la corriente se libera de la corriente que cae a través del orificio es la medida de la viscosidad de la muestra. De este modo, el cambio en la viscosidad de la solución es el tiempo en segundos medido después de 96 horas, menos el tiempo en segundos medido en el tiempo

Alternativamente, un experto puede determinar si las partículas son estables en ácido preparando una muestra de ensayo acidificada que contiene las partículas como se describe, y observando simplemente si hay alguna indicación visible de espesamiento, precipitación o gelificación durante aproximadamente 96 horas a temperatura ambiente temperatura.

Las partículas estables en ácido apropiadas que se pueden utilizar en composiciones de revestimiento y el método de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, partículas de sílica proporcionadas como una suspensión coloidal, tal como, por ejemplo, suspensiones de sílica coloidal disponibles de Grace Davison bajo la marca comercial Ludox® TMA, Ludox® AM, Ludox® SK, y Ludox® SK-G. Estos tipos específicos de partículas de sílica se tratan con un compuesto de aluminio. Por ejemplo, Ludox®AM tiene una relación en peso de SiO₂:Al₂O₃ desde aproximadamente 140:1 a 180:1. También se puede usar sílica modificada con aluminio, tal como Adelite® AT-20A obtenida de Asahi Denka.

Las partículas estables en ácido pueden tener una forma relativamente esférica con un diámetro medio desde aproximadamente 2 nm a aproximadamente 80 nm, o desde aproximadamente 2 nm a aproximadamente 40 nm, medida por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las partículas también pueden tener forma de varilla con una longitud media desde aproximadamente 40 nm a aproximadamente 300 nm, y un diámetro medio desde aproximadamente 5 nm a aproximadamente 20 nm. Las partículas se pueden proporcionar como una dispersión coloidal, por ejemplo, como una monodispersión en la que las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecho. Alternativamente, la dispersión coloidal se puede poldispersar en la que las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula relativamente amplia.

Las partículas de sílica están por lo general en forma de esferas discretas suspendidas en un medio acuoso. El medio puede contener también un polímero para mejorar la estabilidad de la suspensión coloidal. El polímero puede ser uno de los polímeros listados que se proporcionan a continuación. Por ejemplo, ciertas formulaciones comercialmente disponibles incluyen un polímero para mantener la estabilidad de la dispersión durante el almacenamiento. Por ejemplo, Ludox® SK y Ludox® SK-G son dos formas comerciales de sílica coloidal que contienen un polímero de alcohol polivinílico.

Se debe entender que las composiciones de revestimiento no requieren la presencia de un polímero para mantener la estabilidad ácida de las composiciones a un pH de 2 a 7. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se puede adicionar un polímero a las composiciones de revestimiento para proporcionar una estabilidad de ácido aún mayor.

La concentración de partículas estables en ácido en las composiciones de la invención depende del tipo de partículas utilizadas y del tamaño relativo, por ejemplo, del diámetro medio de las partículas. Las composiciones de revestimiento contendrán desde 0.005% a 8% en peso, 0.006% a 2% en peso, 0.007% a 0.5% en peso, o desde 0.01% a 0.2% en peso, sobre una base en peso seco de partículas estables en ácido.

Las partículas de sílica estables en ácido pueden ser partículas de sílica modificadas con aluminio. Las partículas de sílica modificadas con aluminio tendrán una relación en peso de SiO₂:Al₂O₃ desde aproximadamente 80:1 a aproximadamente 240:1, y desde aproximadamente 120:1 a aproximadamente 220:1. La concentración de partículas de sílica modificadas con aluminio en las composiciones de la invención es desde 0.005% al 5% en peso, 0.006% al 1% en peso, 0.007% al 0.5% en peso, o desde 0.01% al 0.2% en peso, sobre una base en peso seco de partículas estable en ácido.

En otra realización, las partículas estables en ácido pueden ser partículas de sílica modificadas sin aluminio. Estas partículas de sílica se modifican mediante algún proceso, a veces un proceso patentado, que los expertos en el arte no consideran que sea un proceso de modificación de aluminio. Las partículas de sílica modificadas sin aluminio están cargadas negativamente y tienen una mayoría de sitios de ácido silícico neutralizados, por ejemplo, por sodio o amoníaco. Ejemplos de partículas de sílica modificadas sin aluminio que se pueden usar en las composiciones de revestimiento incluyen partículas coloidales de Nissan Chemical vendidas bajo la marca comercial Snowtex®O y Snowtex®N. La concentración de partículas de sílica modificadas sin aluminio en las composiciones de la invención es desde 0.005% a 5% en peso, 0.006% a 1% en peso, 0.007% a 0.5% en peso, o desde 0.01% a 0.2% en peso, en una base en peso seco de partículas estables en ácido.

Las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención también pueden contener preferiblemente una fuente de iones de metal divalente (M^{2+}), preferiblemente iones de cobre (Cu^{2+}), tales como, por ejemplo, nitrato de cobre. Uno o más metales divalentes, preferiblemente cobre, se pueden incluir en las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención en cantidades de 5 a 50 ppm. Las cantidades preferidas de iones metálicos divalentes pueden variar de acuerdo con el método particular de aplicación de la composición de revestimiento. Por ejemplo, cuando una composición de revestimiento de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención se aplica a un sustrato metálico mediante inmersión, un contenido preferido de iones metálicos divalentes puede ser de 10-30 ppm. Las cantidades preferidas de iones metálicos divalentes utilizados cuando una composición de revestimiento de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención se aplica a un sustrato metálico mediante pulverización pueden ser de 5-15 ppm.

Las composiciones de revestimiento de la invención también contienen agua. Se utiliza agua para diluir la composición de revestimiento de la invención, y proporciona estabilidad a relativamente largo plazo a la composición. Por ejemplo, una composición que contiene menos de aproximadamente 40% en peso de agua es más probable polimerizar o "gelificar" en comparación con una composición de revestimiento con aproximadamente 60% o más en peso de agua en condiciones de almacenamiento idénticas. Aunque las composiciones de revestimiento de la invención por lo general aplicadas al sustrato contendrán aproximadamente 92% de agua o más, se debe entender que una composición de revestimiento de la invención también incluye una composición de formulación concentrada con 60% a 92% en peso de agua. El usuario final simplemente diluye la formulación concentrada con agua adicional para obtener una concentración óptima de la composición de revestimiento para una aplicación de revestimiento particular.

La composición de revestimiento de la invención se puede proporcionar como una composición de revestimiento lista para usar, como una composición de revestimiento concentrada que se diluye con agua antes de su uso, como una composición de relleno o como un sistema de revestimiento de múltiples componentes. En un sistema de revestimiento de dos componentes, el fluoroácido se almacena por separado de las partículas. A continuación, el fluoroácido y las partículas se mezclan antes de su uso por el usuario final.

La concentración de cada uno de los constituyentes respectivos de las composiciones de revestimiento dependerá, por supuesto, de si la composición de revestimiento que se va a utilizar es una composición de revestimiento de relleno, una composición de revestimiento concentrada o una composición de revestimiento lista para usar. Una composición de revestimiento de relleno puede ser proporcionada y utilizada por un usuario final para restablecer una concentración óptima de constituyentes de una composición de revestimiento a un baño de revestimiento a medida que los constituyentes se consumen durante el revestimiento de sustratos. Como resultado, una composición de revestimiento de relleno necesariamente tendrá una mayor concentración de partículas o fluoroácidos estables en ácidos que la composición de revestimiento usada para revestir el sustrato.

En las diversas realizaciones de los métodos de acuerdo con la presente invención, se pone en contacto un sustrato metálico con la composición de revestimiento. Una composición de revestimiento de la invención se puede aplicar a un sustrato metálico para formar un revestimiento resistente a la corrosión. Los sustratos metálicos que pueden ser pasivados (proporcionados con mayor resistencia a la corrosión) por las composiciones de revestimiento de la invención y puestos en contacto con los mismos en los métodos de la invención incluyen acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, acero revestido con metal de zinc, aleaciones de zinc tales como acero electro galvanizado, galvalume, galvaneal, acero galvanizado por inmersión en caliente, aleaciones de aluminio y sustratos de acero chapado en aluminio. La invención también ofrece la ventaja de que los componentes que contienen más de un tipo de sustrato metálico se pueden pasivar en un solo proceso debido a la amplia gama de sustratos metálicos que pueden ser pasivados por las composiciones de revestimiento de la invención.

El sustrato metálico se limpia habitualmente para eliminar grasa, suciedad u otros materiales extraños utilizando procedimientos y materiales de limpieza convencionales, por ejemplo, limpiadores alcalinos suaves o fuertes. A continuación, el sustrato metálico se enjuaga con agua o con una solución acuosa ácida.

Una composición de revestimiento de la invención se aplica a los sustratos metálicos en cualquier número de formas conocidas en la técnica. Dos de los métodos más preferidos son la pulverización y la inmersión. El espesor y la composición del revestimiento curado sobre el sustrato metálico dependen de una serie de factores que incluyen el tamaño de partícula, la concentración de partícula y el tiempo de exposición o tiempo en contacto con la composición de revestimiento.

Los revestimientos de la invención generalmente tienen un peso de revestimiento de 5 mg/pie cuadrado a 500 mg/pie cuadrado y preferiblemente 20 mg/pie cuadrado a 150 mg/pie cuadrado. Los pesos de revestimiento pueden variar según el sustrato.

1 mg/pie cuadrado corresponde a 0.01076 g/m^2 .

Después del tratamiento de un sustrato metálico con una composición de revestimiento, la composición de revestimiento se puede secar en su lugar sobre la superficie del sustrato metálico. Alternativamente, la composición de revestimiento aplicada se puede enjuagar, preferiblemente con agua, para eliminar el exceso de la composición de revestimiento, y luego se seca. El secado se puede hacer a cualquier temperatura. Las temperaturas convenientes típicas son desde 37.8°C a 746.9°C (100°F a 300°F). Las condiciones de secado seleccionadas dependen de las preferencias del cliente, del espacio disponible y del tipo de revestimiento de acabado utilizado. Por ejemplo, un revestimiento en polvo requiere por lo general una superficie seca antes de la aplicación en comparación con un revestimiento a base de agua. Alternativamente, por ejemplo, cuando se va a aplicar una capa de revestimiento electrolítico acuosa, no es necesario el secado.

En los métodos de acuerdo con la presente invención, se adiciona a la composición de revestimiento uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en compuestos libres de flúor de un elemento M como se ha definido anteriormente, opcionalmente en combinación con uno o más de los compuestos metálicos del Grupo 2, compuestos metálicos del Grupo 12, compuestos del Grupo 13 y compuestos del Grupo 14. Como se ha expuesto anteriormente, el uno o más componentes se pueden adicionar antes, durante y/o después de poner en contacto un sustrato metálico con la composición de revestimiento.

Los compuestos libres de flúor de un elemento M apropiado para la adición a una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, diversos óxidos, carbonatos, nitratos y sulfatos de Ti y Zr. Específicamente, el elemento M del compuesto libre de flúor es el mismo que el elemento M del fluoroácido. De este modo, por ejemplo, si el fluoroácido comprende un fluorozirconato, se puede adicionar un compuesto de zirconio libre de flúor a la composición de revestimiento. En diversas realizaciones preferidas, en las que el fluoroácido comprende zirconio, el compuesto libre de flúor comprende carbonato de zirconio básico.

Los compuestos metálicos del Grupo 2 apropiados y los compuestos metálicos del Grupo 12 que se pueden adicionar a la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sales de calcio, magnesio y zinc. Un compuesto preferido es el nitrato de zinc.

Los compuestos del Grupo 13 apropiados y los compuestos del Grupo 14 que se pueden adicionar a la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxidos de silicio, aluminio y boro, nitratos y sulfatos.

En diversas realizaciones preferidas de métodos de acuerdo con la presente invención, se adicionan combinaciones de compuestos libres de flúor de un elemento M como se definió anteriormente, compuestos metálicos del Grupo 2, compuestos metálicos del Grupo 12, compuestos del Grupo 13 y compuestos del Grupo 14 a la composición de revestimiento. Por ejemplo, en una realización preferida, se adiciona a la composición de revestimiento una combinación de carbonato de zirconio básico y nitrato de zinc.

De acuerdo con la presente invención, los métodos comprenden además determinar el contenido de fluoruro libre de la composición de revestimiento. Como se usa en este documento, fluoruro libre se refiere a iones de fluoruro no unidos, no complejados, presentes en la composición. En la presente invención, los métodos comprenden además determinar el contenido de fluoruro libre de la composición de revestimiento y la relación molar de fluoruro total: elemento M de la composición de revestimiento. Fluoruro total se refiere a la cantidad de fluoruro libre y todo el fluoruro unido o complejado como un compuesto fluorado o un ion poliatómico. En los métodos de acuerdo con la presente invención, se puede determinar el contenido de fluoruro libre, y valor(es) de la relación molar de fluoruro total: elemento M, de modo que uno o más componentes se pueden adicionar a la composición de revestimiento para ajustar la(s) propiedad(es) de la composición de revestimiento a un valor(es) deseado(s).

Como se utiliza en este documento, la "determinación" no requiere necesariamente ningún grado particular de exactitud o precisión. Además, no implica necesariamente una medición específica. La determinación de uno o ambos valores puede incluir estimación, cálculos basados en el uso de la composición y contenido de metal en revestimientos preparados utilizando la composición, etc.

De este modo, se determinan tanto el contenido de fluoruro libre como la relación molar de fluoruro total: elemento M y se pueden adicionar el uno o más componentes para ajustar la propiedad a un valor deseado; la cantidad de elemento M se puede aumentar, sin afectar a la concentración de flúor, mediante la adición de un compuesto libre de flúor del elemento M. La adición de compuestos libres de flúor de un elemento M, compuestos metálicos del Grupo 2, compuestos metálicos del Grupo 12, compuestos del Grupo 13 y/o los compuestos del Grupo 14 pueden ajustar el contenido de flúor libre.

Cuando se ajusta la relación molar de fluoruro total: elemento M, si se determina por medición, el valor deseado es de 4:1 a 24:1. Más preferiblemente, la relación molar de fluoruro total: elemento M se ajusta de 4:1 a 18:1, y en orden creciente de preferencia a valores de 4:1 a 17.5:1; 4:1 a 17:1; 4:1 a 16:1; 4:1 a 15:1; 4:1 a 14:1; 4:1 a 13:1; 4:1 a 12:1; 4:1 a 11:1; 4:1 a 10:1; 4:1 a 9:1; y 4:1 a 8.5:1.

5 Cuando se ajusta el contenido de fluoruro libre, si se determina por medición, el valor deseado es de 5 a 155 ppm, preferiblemente de 10 a 100 ppm, y en orden creciente de preferencia, de 5 o 10 a: por debajo de 100 ppm; por debajo de 85 ppm; por debajo de 80 ppm; por debajo de 75 ppm; por debajo de 55 ppm; por debajo de 45 ppm; por debajo de 32.5 ppm; por debajo de 30 ppm; por debajo de 27.5 ppm; por debajo de 25 ppm; por debajo de 22.5 ppm; y, por debajo de 20 ppm.

10 En diversas realizaciones preferidas de la invención, el contenido de fluoruro libre de una composición de revestimiento se determina mediante la medición y preferiblemente se ajusta con una medición posterior para determinar el valor resultante o ajustado. Dicha determinación, ajuste y determinación posterior se pueden llevar a cabo una o múltiples veces durante el uso de una composición de revestimiento. En la presente invención, tanto la relación molar de fluoruro total: elemento M como el contenido de fluoruro libre se ajustan a los valores deseados. Las combinaciones de los valores deseados pueden incluir cualquier combinación de los valores mencionados anteriormente.

15 El contenido de fluoruro libre se puede determinar por medición con un electrodo selectivo de iones midiendo los milivoltios (RmV) relativos de la composición utilizando un electrodo selectivo de iones en relación con una solución estándar de fluoruro. El contenido de fluoruro libre es directamente proporcional a RmV. La relación molar de fluoruro total: elemento M se puede determinar por medición con un electrodo selectivo de iones en combinación con otros métodos analíticos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el fluoruro total se puede determinar tratando primero
20 una muestra con uno o más reactivos que causan la liberación de cualquier F complejado y/o unido, utilizando luego un electrodo selectivo de iones para medir el contenido de fluoruro. Conjuntamente con dicha medida total de fluoruro, se pueden utilizar técnicas estándar de análisis de metales, tales como, por ejemplo, ICP (plasma acoplado inductivamente) y técnicas fotométricas, para determinar el contenido de M.

25 Como se ha expuesto anteriormente, uno o ambos valores pueden estimarse o calcularse, pero preferiblemente, determinar si el valor incluye una medición.

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

30 EJEMPLOS

Evaluación de la prueba APGE en CRS- Ejemplos G, 1 & 2 y Comp. Ej. 3 y 4:

35 Se prepararon tres composiciones de revestimiento de acuerdo con realizaciones de la presente invención (G, I y II), mezclando el componente que se muestra a continuación en la Tabla 1a con agua para formar composiciones de revestimiento acuosas. Adicionalmente, como se muestra en la Tabla 1a, se prepararon del mismo modo dos formulaciones comparativas, (CIII y CIV). Finalmente, se preparó una muestra de control.

Tabla 1a

| Fórmula # | Zr (H2ZrF6) (ppm) | Zr (ZBC) (ppm) | Si (ppm) | SiO ₂ (ppm) | Cu (ppm) | F (ppm) | Zn (ppm) |
|-----------|-------------------|----------------|----------|------------------------|----------|---------|----------|
| G | 775 | - | 10 | - | 20 | - | 250 |
| I | 128 | 22 | - | 50 | 20 | - | 250 |
| II | 128 | 22 | - | 50 | 20 | - | - |
| CIII | 150 | - | - | 50 | 20 | 400 | 250 |
| CIV | 150 | - | - | 50 | 20 | 400 | - |
| Control | 150 | - | - | 50 | 20 | - | - |

40 Como se muestra a continuación en la Tabla 1b, la protección contra la corrosión proporcionada por la fórmula G, fórmula I y fórmula II, es superior a la protección proporcionada por la fórmula comparativa III y la fórmula Comparativa IV. Después de un ensayo de APGE de 15 ciclos (FLTM BI123-01), la distancia máxima de fluencia del corte sobre el acero laminado en frío recubierto para las fórmulas G, I y II era menos de la mitad de las fórmulas III y IV. Aunque no son tan protectoras como el ejemplo de control, las composiciones de la invención están mucho más cerca que las fórmulas comparativas III y IV. Los datos presentados a continuación en la Tabla 1b se muestran gráficamente en la figura 1.

Tabla 1b

| Muestras | Fórmula | Fluencia máx. del corte (mm) | | | | | |
|----------|---------|------------------------------|------|------|------|----------|------|
| | | 1° | 2° | 3° | 4° | promedio | |
| Control | Control | 0.88 | 0.82 | 0.82 | 0.76 | 0.82 | |
| A1-1 | G | 2.64 | 1.32 | 1.65 | 1.34 | 1.74 | 1.85 |
| A1-2 | | 1.74 | 2.10 | 1.76 | 1.78 | 1.85 | |
| A2-1 | I | 1.72 | 1.18 | 1.23 | 1.44 | 1.39 | 1.31 |
| A2-2 | | 1.35 | 1.39 | 1.29 | 1.22 | 1.31 | |
| A3-1 | II | 1.50 | 1.97 | 1.38 | 1.37 | 1.56 | 1.52 |
| A3-2 | | 1.64 | 1.44 | 1.47 | 1.51 | 1.52 | |

ES 2 622 871 T3

| Muestras | Fórmula | Fluencia máx. del corte (mm) | | | | | |
|----------|---------|------------------------------|------|------|------|----------|------|
| | | 1° | 2° | 3° | 4° | promedio | |
| A4-1 | CIII | 5.86 | 6.27 | 6.65 | 5.37 | 6.04 | 5.96 |
| A4-2 | | 5.82 | 5.48 | 6.51 | 6.04 | 5.96 | |
| A5-1 | CIV | 2.88 | 3.54 | 3.16 | 2.51 | 3.02 | 3.77 |
| A5-2 | | 3.31 | 3.79 | 4.46 | 3.50 | 3.77 | |

Los valores de fluencia mostrados en la Tabla 1b se determinaron midiendo la distancia desde la línea de corte hasta el final de la línea de corrosión más alejada. La corrosión se evaluó después de 15 ciclos. Cada panel de acero laminado en frío fue pretratado con una composición, (G, I, II, III o IV), y luego recubierto con una capa superior de pintura. Se dibujó una línea de corte a través del 80-80% del ancho del panel a una profundidad que exponía el sustrato.

Estudio de fluorita libre:

Las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención se prepararon mezclando los ingredientes mostrados a continuación como fórmulas 1-4 y 7-8. Las fórmulas 5-6 son ejemplos comparativos.

Se adicionó una sal de fluoruro, a saber, bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) en las fórmulas 3 y 4, para envejecer artificialmente el baño de composición aumentando el contenido de fluoruro libre.

Fórmula 1 F/Zr: 5:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| Agua DI | H_2O | 964.77 |
| Ácido fluorozircónico | H_2ZrF_6 (40%) | 23.66 |
| Zirconio | ZrO_2 (37-43%), Zr (29.61%) | 2.82 |
| Sílica | SiO_2 (33%) | 5.05 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 2 F/Zr: 5:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| Agua DI | H_2O | 961.49 |
| Ácido fluorozircónico | H_2ZrF_6 (40%) | 23.66 |
| Zirconio | ZrO_2 (37-43%), Zr (29.61%) | 2.82 |
| Sílica | SiO_2 (20%) | 8.33 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 3 F/Zr: 7:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------|
| Agua DI | H_2O | 961.31 |
| Ácido fluorozircónico | H_2ZrF_6 (40%) | 28.39 |
| Bifluoruro de amonio | NH_4HF_2 | 1.55 |
| Sílica | SiO_2 (33%) | 5.05 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 4 F/Zr: 7:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------|
| Agua DI | H_2O | 958.03 |
| Ácido fluorozircónico | H_2ZrF_6 (40%) | 28.39 |
| Bifluoruro de amonio | NH_4HF_2 | 1.55 |
| Sílica | SiO_2 (20%) | 8.33 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 5 F/Zr: 6:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| Agua DI | H_2O | 944.1 |
| HF | HF (95%F) | 13.38 |
| Solución de oxinitrato de zirconio | ZrO_2 (20% p/p), S.G. 1.43 | 33.77 |
| Sílica | SiO_2 (33%) | 5.05 |

ES 2 622 871 T3

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|------------------------|------|
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 6 F/Zr: 6:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| Agua DI | H ₂ O | 940.82 |
| HF | HF (95%F) | 13.38 |
| Solución de Oxinitrato de zirconio | ZrO ₂ (20% p/p), S.G. 1.43 | 33.77 |
| Sílica | SiO ₂ (20%) | 8.33 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

Fórmula 7 F/Zr: 6:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| Agua DI | H ₂ O | 962.86 |
| Ácido fluorozircónico | H ₂ ZrF ₆ (40%) | 28.39 |
| Sílica | SiO ₂ (33%) | 5.05 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

5

Fórmula 8 F/Zr: 6:1

| Materia prima | Fórmula de la Molécula | Peso |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| Agua DI | H ₂ O | 959.58 |
| Ácido fluorozircónico | H ₂ ZrF ₆ (40%) | 28.39 |
| Sílica | SiO ₂ (20%) | 8.33 |
| Solución de nitrato de cobre al 18% | Cu(18%) | 3.70 |
| Total: | | 1000 |

10

Se recubrieron sustratos de acero laminados en frío con cada composición y se evaluó la protección contra la corrosión como en la Tabla 1b. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2a. Adicionalmente, se midió el fluoruro libre y se comparó con Mv relativo para cada composición. Estos datos se presentan en la Tabla 2b y se muestran gráficamente en la figura 2.

Tabla 2a. Panel APGE del estudio del fluoruro

| mm de fluencia (a través del corte) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|----------|----------------|--------------|------------------|
| | Panel ID | Leg 1 | Leg 2 | Leg 3 | Leg 4 | Promedio | Promedio Total | Promedio 1/2 | Promedio ½ Total |
| Fórmula 1 | CRS1-1 | 4.01 | 4.37 | 6.56 | 5.43 | 5.09 | | 2.55 | |
| | CRS1-2 | 5.06 | 4.59 | 9.97 | 7.02 | 6.66 | 6.11 | 3.33 | 3.06 |
| | CRS1-3 | 5.34 | 8.49 | 6.48 | 6.04 | 6.59 | | 3.29 | |
| Fórmula 2 | CRS2-1 | 4.73 | 5.99 | 4.10 | 4.48 | 4.83 | | 2.41 | |
| | CRS2-2 | 3.51 | 5.23 | 3.67 | 3.93 | 4.09 | 4.29 | 2.04 | 2.15 |
| | CRS2-3 | 4.10 | 3.75 | 4.00 | 4.00 | 3.96 | | 1.98 | |
| Fórmula 3 | CRS3-1 | 2.37 | 3.73 | 2.56 | 2.67 | 2.83 | | 1.42 | |
| | CRS3-2 | 2.79 | 2.79 | 2.86 | 3.76 | 3.05 | 2.76 | 1.53 | 1.38 |
| | CRS3-3 | 2.59 | 2.42 | 2.21 | 2.37 | 2.40 | | 1.20 | |
| Fórmula 4 | CRS4-1 | 3.39 | 3.23 | 2.56 | 3.25 | 3.11 | | 1.55 | |
| | CRS4-2 | 3.1 | 4.25 | 3.68 | 3.21 | 3.56 | 3.33 | 1.78 | 1.67 |
| | CRS4-3 | 3.2 | 3.54 | 3.55 | 3.03 | 3.33 | | 1.67 | |
| Fórmula 5 | CRS5-1 | 5.33 | 7.88 | 8.41 | 17.86 | 9.87 | | 4.94 | |
| | CRS5-2 | 5.49 | 4.66 | 5.04 | 7.75 | 5.74 | 8.00 | 2.87 | 4.00 |
| | CRS5-3 | 6.47 | 5.16 | 10.04 | 11.89 | 8.39 | | 4.20 | |

| mm de fluencia (a través del corte) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|----------|----------------|--------------|--------------------|
| | Panel ID | Leg 1 | Leg 2 | Leg 3 | Leg 4 | Promedio | Promedio Total | Promedio 1/2 | Promedio 1/2 Total |
| | CRS6-1 | 5.96 | 5.36 | 5.05 | 5.01 | 5.35 | | 2.67 | |
| Fórmula 6 | CRS6-2 | 5.37 | 4.57 | 5.05 | 4.57 | 4.89 | 4.89 | 2.45 | 2.44 |
| | CRS6-3 | 4.05 | 5.36 | 3.76 | 4.56 | 4.43 | | 2.22 | |
| | CRS7-1 | 4.59 | 5.15 | 5.02 | 4.32 | 4.77 | | 2.39 | |
| Fórmula 7 | CRS7-2 | 5.4 | 5.33 | 5.31 | 4.27 | 5.08 | 4.60 | 2.54 | 2.30 |
| | CRS7-3 | 4.41 | 3.41 | 3.98 | 3.98 | 3.95 | | 1.97 | |
| | CRS8-1 | 3.36 | 4.97 | 2.58 | 3.83 | 3.69 | | 1.84 | |
| Fórmula 8 | CRS8-2 | 3.32 | 3.66 | 3.41 | 3.60 | 3.59 | 3.59 | 1.75 | 1.79 |
| | CRS8-3 | 3.68 | 3.74 | 3.26 | 3.66 | 3.59 | | 1.79 | |

Tabla 2b.

| | pH | Relativo (mV) | F libre -(ppm) | F Total -(ppm) | Temp. (°C) |
|-----------|------|---------------|----------------|----------------|------------|
| Fórmula 1 | 4.00 | -81.5 | 6.76 | 155 | 26 |
| Fórmula 2 | 3.98 | -75.8 | 5.88 | 154 | 27 |
| Fórmula 3 | 4.00 | -124.3 | 37.1 | 195 | 27 |
| Fórmula 4 | 4.00 | -124.5 | 37.4 | 194 | 27 |
| Fórmula 5 | 4.01 | -96.6 | 12.3 | 161 | 27 |
| Fórmula 6 | 4.01 | -97.8 | 12.9 | 160 | 27 |
| Fórmula 7 | 4.00 | -99.4 | 13.7 | 156 | 27 |
| Fórmula 8 | 3.99 | -105.6 | 17.6 | 169 | 27 |

5 Estudio de fluoruro II:

Las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención se prepararon mezclando agua y ácido fluorozircónico y ajustando el contenido de fluoruro libre mediante la adición de nitrato de aluminio y/o bifluoruro de amonio. También se evaluaron dos composiciones comparativas que tenían contenidos de fluoruro libre de 343 ppm. Finalmente, Bonderite® 958, un producto de fosfatación de zinc comercialmente disponible (Henkel Corp., Madison Heights, MI) se evaluó con fines comparativos.

Sólo se variaron el contenido de fluoruro libre y la relación de fluoruro total: zirconio, como se muestra a continuación en la Tabla 3. Cada composición se ensayó luego y se evaluó el desempeño de corrosión utilizando otro método de ensayo de panel (GMW14872). El desempeño de corrosión de cada formulación se muestra a continuación en la Tabla 3. De acuerdo con GMW14872, cada panel se pretrató con una formulación y se recubrió por encima con una pintura, y se cortó como anteriormente. A continuación, cada panel se sometió a 31 ciclos y se midió la corrosión. La corrosión se mide desde un extremo de cada línea de corrosión a través de la línea de corte hasta el otro extremo de la línea de corrosión, en lugar de desde el corte hasta el extremo más alejado.

Tabla 3.

| F libre (ppm) | R mV | Relación molar F total: Zr | Zr (ppm) | Corrosión cíclica promedio (mm) |
|---------------|------|----------------------------|----------|---------------------------------|
| 8 | -90 | 6 | 150 | 6.1 |
| 19 | -110 | 6 | | 5.4 |
| 15 | -105 | 10.5 | | 5.2 |
| 28 | -120 | 10.5 | | 4.0 |
| 53 | -135 | 10.5 | | 5.7 |
| 8 | -90 | 12 | | 3.9 |
| 19 | -110 | 12 | | 5.0 |
| 43 | -130 | 12 | | 3.8 |
| 99 | -150 | 12 | | 5.7 |
| 8 | -90 | 15 | | 7.3 |
| 28 | -120 | 15 | | 6.7 |
| 99 | -150 | 15 | | 4.8 |
| 8 | -90 | 18 | | 3.1 |
| 19 | -110 | 18 | | 3.6 |
| 43 | -130 | 18 | | 6.6 |

| F libre (ppm) | R mV | Relación molar F total: Zr | Zr (ppm) | Corrosión cíclica promedio (mm) | |
|-----------------------|------|----------------------------|----------|---------------------------------|-----|
| 99 | -150 | 18 | | 3.6 | |
| 8 | -90 | 24 | | 7.8 | |
| 19 | -110 | 24 | | 5.7 | |
| 28 | -120 | 24 | | 3.7 | |
| 43 | -130 | 24 | | 4.0 | |
| 99 | -150 | 24 | | 4.1 | |
| 8 | -90 | 6 | 750 | 5.9 | |
| 53 | -135 | 6 | | 5.0 | |
| 28 | -120 | 8 | | 5.0 | |
| 99 | -150 | 8 | | 3.8 | |
| 8 | -90 | 9 | | 6.0 | |
| 53 | -135 | 9 | | 5.0 | |
| 343 | -180 | 9 | | 9.1 | |
| 28 | -120 | 10 | | 4.4 | |
| 99 | -150 | 10 | | 4.0 | |
| 8 | -90 | 12 | | 8.6 | |
| 53 | -135 | 12 | | 5.4 | |
| 343 | -180 | 12 | | 11.4 | |
| Control Bonderite 958 | | | | | 5.3 |

Como se muestra en la Tabla 3, las composiciones de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención muestran un desempeño de corrosión comparable a, y en muchos casos mejor que la composición de fosfatación de zinc disponible comercialmente.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende;

5 proporcionar una composición de revestimiento que comprende agua, un compuesto de fluoroácido de la fórmula general (I):



10 en donde p es 1 o 2; q es 1; r es 2, 3, 4, 5, o 6; y, s es 0, 1, o 2; X representa al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos; y, M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr,

15 en contacto con múltiples sustratos metálicos individuales seleccionados entre acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, acero revestido con metal de zinc, aleaciones de zinc, las aleaciones de aluminio y los sustratos de acero chapado en aluminio con la composición de revestimiento; y

entre el contacto de múltiples sustratos individuales adicionando a la composición un componente seleccionado del grupo que consiste en compuestos libres de flúor de un elemento M que es el mismo que M en la fórmula (I),

20 en donde se determina el contenido de fluoruro libre y la relación molar del contenido total de fluoruro: elemento M de la composición y se adiciona el componente para ajustar el contenido de fluoruro libre de 5 hasta 155 ppm y la relación molar del contenido total de fluoruro: elemento M de 4:1 a 24:1.

25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento comprende además iones Cu^{2+} .

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el fluoroácido se selecciona del ácido fluorozircónico.

30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto libre de flúor de un elemento M comprende carbonato de zirconio básico.

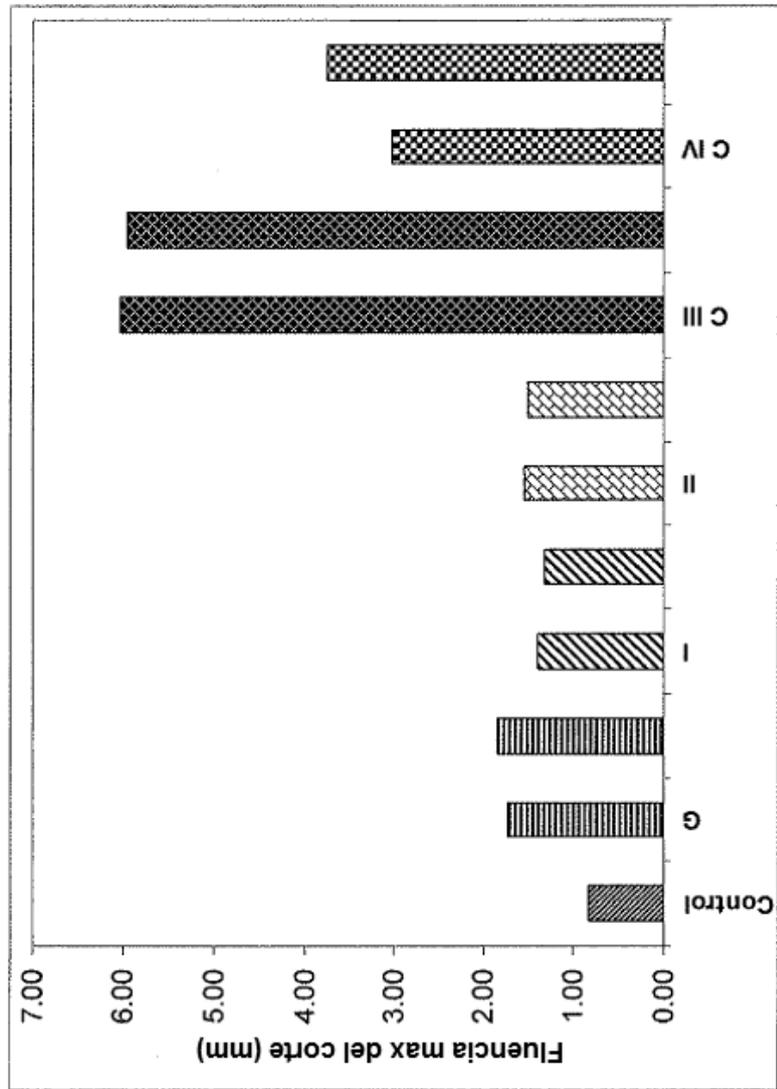


Fig. 1

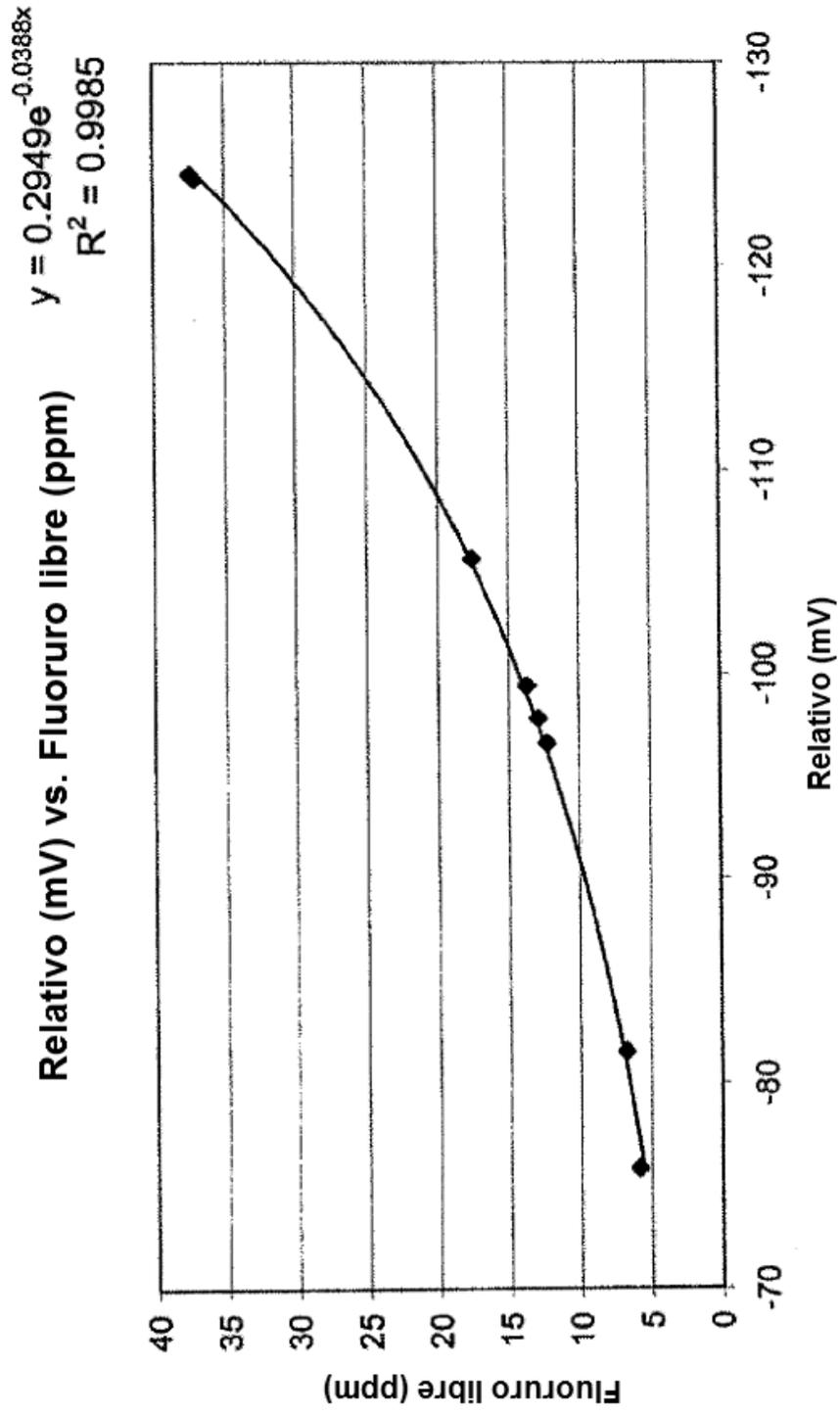


Fig. 2