

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 442**

51 Int. Cl.:

**C23C 28/00** (2006.01)  
**C23C 22/46** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C23C 22/40** (2006.01)  
**C23C 22/47** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2008 PCT/JP2008/063963**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2009 WO09020097**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2008 E 08826984 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2189551**

54 Título: **Revestimiento por conversión química de cromo trivalente resistente a la corrosión**

30 Prioridad:

**03.08.2007 JP 2007203284**  
**16.11.2007 JP 2007298411**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.10.2017**

73 Titular/es:

**DIPSOL CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)**  
**3-9, GINZA 1-CHOME, CHUO-KU**  
**TOKYO 104-0061, JP**

72 Inventor/es:

**INOUE, MANABU;**  
**WATANABE, KIMITAKA;**  
**NAGATA, GO;**  
**NAKATANI, MOTOI;**  
**ISHIZU, KEITA y**  
**INOMATA, TOSHIKI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 638 442 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**

Revestimiento por conversión química de cromo trivalente resistente a la corrosión

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una película de revestimiento resistente a la corrosión por tratamiento de conversión química de cromo trivalente a partir de la cual el cromo hexavalente no es sustancialmente eluido, película de revestimiento que está formada sobre un recubrimiento de zinc (zincado) o un recubrimiento de una aleación de zinc.

**Antecedentes de la técnica**

10 Un método que usa el zincado ha sido relativa y ampliamente empleado como un método para inhibir la corrosión de la superficie de un metal. Sin embargo, el recubrimiento por sí mismo no proporciona una resistencia a la corrosión suficiente, y por lo tanto en la industria se ha empleado ampliamente un tratamiento de cromado que usa cromo hexavalente después del zincado. Sin embargo, en los últimos años se ha señalado que el cromo hexavalente perjudica al cuerpo de los seres humanos y al medio ambiente, y, como resultado, el uso de cromo hexavalente ha sido regulado.

15 A este respecto, como una tecnología alternativa a una película de revestimiento formada con cromo hexavalente se ha desarrollado, y se ha empezado a usar, una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente que usa cromo trivalente. Por ejemplo, la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No. 2000-509434 describe un método de tratamiento en el que se utilizan 5 a 100 g/L de cromo trivalente, nitrato, un ácido orgánico y una sal de un metal, tal como el cobalto. Este método es para obtener una buena resistencia a la corrosión llevando a cabo  
20 el tratamiento a una temperatura elevada en alta concentración de cromo para formar una película gruesa de revestimiento por conversión química de cromo trivalente. Sin embargo, el método tiene desventajas en el tratamiento de aguas residuales, porque la concentración de cromo y la concentración del ácido orgánico en el baño de tratamiento son altas.

Artículo de Patente 1: Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa No. 2000-509434.

25 El documento JP-2005240084 describe una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente formada sobre una superficie de recubrimiento de zinc o de una aleación de cinc, el revestimiento de conversión tendrá una menor elución de Cr hexavalente. El cobalto puede posiblemente utilizarse como ingrediente en la disolución de acabado. No se suministran valores de las cantidades Co o Cr<sup>3+</sup> en la película.

**Descripción de la invención**

30 Además, se ha averiguado que existe el problema de que, cuando tal película convencional de revestimiento por tratamiento de conversión química de cromo trivalente libre de cromo hexavalente se deja durante un largo período en un entorno natural, el cromo trivalente de la película de revestimiento se oxida, y en la película de revestimiento se detecta el nocivo cromo hexavalente.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar una película de revestimiento resistente a la corrosión por tratamiento de conversión química de cromo trivalente, que se forma sobre un recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc, y que tiene una resistencia a la corrosión igual o mayor que una película de revestimiento convencional con un bajo contenido de cromo. Por otra parte, en consideración al efecto sobre el cuerpo de los seres humanos y el medio ambiente, el cromo hexavalente no es sustancialmente detectado en la película de revestimiento incluso después de que se deje la película de revestimiento.

40 Los presentes inventores han realizado un examen completo y encontrado que puede obtenerse una película de revestimiento por conversión química, que tenga una alta resistencia a la corrosión y de la cual el cromo hexavalente no sea sustancialmente eluido incluso después de que se deje la película de revestimiento en un entorno natural, a partir de una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente que tenga una baja concentración de cromo si la película de revestimiento en sí misma está provista de una función de supresión de la oxidación en la  
45 película de revestimiento del cromo trivalente a cromo hexavalente.

Por consiguiente, la presente invención es una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente formada sobre una superficie de recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc según la reivindicación 1.

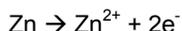
Una concentración preferible de cobalto es 0,3 a 3 µg/cm<sup>2</sup>.

50 No está clara la razón de porqué puede obtenerse la película de revestimiento por conversión química, que tiene una alta resistencia a la corrosión y de la cual el cromo hexavalente no es sustancialmente eluido incluso después de que se deje la película de revestimiento en un entorno natural, proporcionando al revestimiento en sí mismo una función de supresión de la oxidación en la película de revestimiento del cromo trivalente a cromo hexavalente. Sin embargo, por medio de la investigación en la presente invención, los inventores suponen que la razón es como sigue. Específicamente, se supone que la detección de cromo hexavalente a partir de una película de revestimiento

por conversión química de cromo trivalente generalmente usada, la cual se deja en un entorno natural, es causada porque el  $\text{Co}^{3+}$  de la película de revestimiento por conversión química actúa como un agente oxidante para oxidar el cromo trivalente.

5 A continuación se describirán la formación de una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente y un mecanismo supuesto de generación de  $\text{Cr}^{6+}$  por acción de  $\text{Co}^{3+}$ .

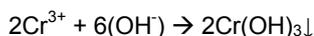
(i) El zinc se disuelve en un líquido de tratamiento ácido y se liberan electrones



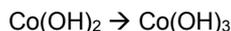
(ii) Los iones hidrógeno se consumen en la interfase entre el zinc y el líquido de tratamiento, y el pH del líquido de tratamiento aumenta.



(iii) Se genera hidróxido de cromo por el aumento de pH del líquido de tratamiento



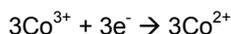
15 (iv) A partir del  $\text{Co}^{2+}$  que se usa para mejorar la resistencia a la corrosión en el líquido de tratamiento, con el aumento de pH en la vecindad de la interfase con el zinc también se genera hidróxido de cobalto (II). Sin embargo, con el tiempo el  $\text{Co}^{2+}$  se convierte en  $\text{Co}^{3+}$  estable, porque el  $\text{Co}^{2+}$  es inestable en el lado alcalino.



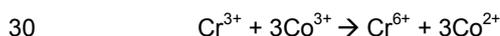
(v) En la película de revestimiento también quedan adsorbidas e impregnadas otras sustancias insolubles ( $\text{SiO}_2$ ) y una pequeña cantidad de líquido de tratamiento, con gelificación y deposición de hidróxido de cromo e hidróxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ).

20 (vi) La película de revestimiento se endurece en los procesos de secado por deposición, deshidratación de sustancias adsorbidas y solidificación. Sin embargo, la película de revestimiento no se endurece cuando el secado es insuficiente, y se espera que en la película de revestimiento se produzcan reacciones químicas.

25 (vii) Puesto que la película de revestimiento por conversión química que contiene el líquido de tratamiento está en una atmósfera ligeramente ácida, el hidróxido de cobalto (III) de la película de revestimiento se libera gradualmente y se disuelve, y el  $\text{Co}^{3+}$  se convierte en  $\text{Co}^{2+}$  que es estable en medio ácido. Además, se considera que el hidróxido de cromo también se libera y disuelve para provocar las siguientes reacciones:



La combinación de estas fórmulas da la siguiente:



En breve, se considera que el cobalto trivalente de la película de revestimiento oxida el cromo trivalente para generar cromo hexavalente.

35 Mientras tanto, se considera que se genera cromo hexavalente, incluso cuando el  $\text{Co}^{3+}$  no está contenido o incluso cuando la película de revestimiento se forma a partir de un líquido de tratamiento para conversión química que tiene un fuerte efecto oxidante causado por una combinación de ácido clórico-ácido nítrico, o similar. Por lo tanto, se supone que la reducción de la concentración del ion nitrato en el líquido de tratamiento también ayuda a suprimir la generación de cromo hexavalente. Se considera que, en una película de revestimiento por conversión química que contiene un compuesto de manganeso tal como dióxido de manganeso, y en una película de revestimiento por conversión química que contiene, en la película de revestimiento, una gran cantidad de iones de un elemento diferente de Co cuya valencia puede variar, el cromo hexavalente se genera por oxidación de cromo trivalente de una manera similar.

45 Además, la presente invención se consigue sobre la base del siguiente descubrimiento. Específicamente, añadiendo un agente de supresión de la generación de cromo hexavalente que tenga el efecto de suprimir la generación de cromo hexavalente en uno cualquiera de un líquido de tratamiento por conversión química de cromo trivalente, agua de lavado de una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente y un líquido de acabado para los mismos, puede suprimirse el cromo hexavalente que por lo demás se genera en la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente, y la cantidad de cromo hexavalente eluida de la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente (cantidad eluida cuando la película de revestimiento se sumerge en agua caliente a una temperatura de 100 °C durante 10 minutos) puede ser menor que 0,05  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  incluso después de que se deje estar la película de revestimiento.

50

La película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente según la presente invención tiene además una excelente resistencia a la corrosión de la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente, además de la resistencia a la corrosión del zincado en sí mismo. Además, la película de revestimiento obtenida formando la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente directamente sobre un recubrimiento de zinc no experimenta ninguna elución sustancial de cromo hexavalente después de que se deja la película de revestimiento en un entorno natural, tiene una resistencia a la corrosión y una resistencia al agua salada igual o mayor que las del cromado hexavalente convencional, y puede aplicarse en varios colores.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

El sustrato usado en la presente invención puede fabricarse de cualquiera de los siguientes materiales: varios metales tales como hierro, níquel y cobre; aleaciones de los mismos; y metales y aleaciones tales como aluminio, los cuales han sido sometidos a tratamiento de conversión por zincado, y puede tener cualquiera de varias formas tales como formas semejantes a una placa, rectangulares, semejantes a una columna, cilíndricas y esféricas.

El sustrato anterior se recubre con zinc o una aleación de zinc por el método usual. El recubrimiento de zinc puede depositarse sobre el sustrato usando cualquiera de los siguientes baños: un baño ácido/neutro tal como un baño de ácido sulfúrico, un baño de cloruro de sodio o un baño de cloruro de amonio-cloruro de potasio; o un baño alcalino tal como un baño de cianuro, un baño de zincado o un baño de ácido pirofórico, pero particularmente, es preferible un baño de cianuro. El recubrimiento de una aleación de zinc puede realizarse usando un baño de cloruro de amonio o un baño alcalino tal como un baño de un quelato orgánico.

Además, el recubrimiento de una aleación de zinc puede ser un recubrimiento de zinc-hierro, un recubrimiento de zinc-níquel, un recubrimiento de zinc-cobalto o un recubrimiento de estaño-zinc. El recubrimiento de zinc-hierro es preferible. El recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc puede depositarse sobre un sustrato de cualquier espesor, pero preferiblemente de un espesor de 1  $\mu\text{m}$  o más, y más preferiblemente de un espesor de 5  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ .

En la presente invención, después de que el recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc se deposita sobre un sustrato según el método anterior, el sustrato recubierto es apropiadamente pretratado, por ejemplo, lavándose con agua y opcionalmente activándose con ácido nítrico, cuando se necesite. Seguidamente, el recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc se somete a un tratamiento de conversión química mediante un tratamiento de inmersión o similar usando un líquido de tratamiento para conversión química para formar una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente según la presente invención.

El líquido de tratamiento para la conversión química contiene iones de cromo trivalente, iones de cobalto y un agente de supresión de la generación de cromo hexavalente que puede suprimir la generación de cromo hexavalente el cual de otra manera se genera en la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente.

En el líquido de tratamiento para la conversión química como fuente de iones de cromo trivalente puede usarse cualquier compuesto de cromo que contenga iones de cromo trivalente. Por ejemplo, pueden usarse las fuentes de sales de cromo trivalente tales como el cloruro de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, fosfato de cromo o acetato de cromo, o, alternativamente, los iones de cromo trivalente pueden obtenerse mediante la reducción de iones de cromo hexavalente del ácido crómico, un dicromato, o similares, con un agente reductor. Sin embargo, las fuentes no están limitadas a estos ejemplos. Pueden usarse una de las fuentes anteriores de iones de cromo trivalente o cualquier combinación de al menos dos de ellas. El contenido de iones de cromo trivalente en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,002 a 0,5 mol/L, y debe más preferiblemente ser 0,02 a 0,1 mol/L. Mientras tanto, la concentración de iones de cromo hexavalente en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 1 ppm o menos, y debe más preferiblemente ser 0,5 ppm o menos.

Como fuente de iones cobalto en el líquido de tratamiento para la conversión química puede usarse cualquier compuesto metálico que contenga cobalto.

Ejemplos de tales compuestos metálicos incluyen nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de cobalto, carbonato de cobalto, e hidróxido de cobalto. Sin embargo, los compuestos metálicos no están limitados a estos ejemplos. Puede usarse uno de los anteriores compuestos metálicos o cualquier combinación de al menos dos de ellos. El contenido de iones de cobalto en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,1 mol/L o menos, debe más preferiblemente ser de 0,001 a 0,06 mol/L, y aún debe más preferiblemente ser de 0,005 a 0,04 mol/L.

Como agente de supresión de la generación de cromo hexavalente en el líquido de tratamiento para la conversión química puede usarse cualquier aditivo en tanto y cuanto los aditivos puedan suprimir la generación de cromo hexavalente que de otro modo se genera en la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente. Con el fin de averiguar qué aditivos pueden suprimir la generación de cromo hexavalente se añaden varios aditivos a los líquidos de tratamiento por conversión química para formar la película de revestimiento de cromo trivalente y mediante experimentos examinar el efecto de los aditivos. Como resultado, el efecto lo muestran compuestos orgánicos reductores tales como los iones ascorbato, iones citrato, iones tannato, iones galato, iones tartrato,

5 hidrox(i)quinolinas, fenoles y tiourea, y compuestos reductores inorgánicos o metálicos tales como los iones fosfato, iones de fosfato de cromo, iones de vanadio e iones de titanio. Por lo tanto, los agentes supresores de la generación de cromo hexavalente preferibles incluyen ácido ascórbico, sus sales, ácido cítrico, sus sales, ácido tánico, sus sales, ácido gálico, sus sales, ácido tartárico, sus sales, tiourea, ácido fosfórico, sus sales, compuestos de vanadio, compuestos de titanio, y similares. El contenido del agente de supresión de la generación de cromo hexavalente en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,1 a 5 g/L, debe más preferiblemente ser de 0,2 a 3 g/L, y aún debe más preferiblemente ser de 0,3 a 2 g/L.

10 El pH del líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 0,5 a 5, y debe más preferiblemente ser 2 a 3. El pH puede ajustarse a este intervalo usando los iones de los ácidos inorgánicos descritos más adelante, y también usando un agente alcalino tal como un hidróxido alcalino, agua amoniacal, o similares.

15 El líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases seleccionadas de ácidos inorgánicos, sales alcalinas de los mismos, y similares. Ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, y similares. Sin embargo, los ácidos inorgánicos no están limitados a estos ejemplos. Cuando están contenidas una más clases seleccionadas de ácidos inorgánicos, sales alcalinas de los mismos y similares, la concentración de las mismas en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 1 a 50 g/L, y debe más preferiblemente ser de 4 a 20 g/L.

20 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener como agentes quelantes de los iones de cromo trivalente una o más clases de ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos monocarboxílicos, ácidos carboxílicos polivalentes, ácidos aminocarboxílicos, sales alcalinas de los mismos y similares. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido málico y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos hidroxicarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos monocarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos carboxílicos polivalentes incluyen: ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico y ácido diglicólico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido propanotricarboxílico, y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos carboxílicos polivalentes no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos incluyen glicina, ácido aspártico y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos aminocarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Entre éstos, los ácidos carboxílicos polivalentes son preferibles, y el ácido oxálico, ácido malónico y ácido succínico son más preferibles. Cuando está contenido el agente quelante de los iones de cromo trivalente, la concentración del mismo en el líquido de tratamiento para la conversión química debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2 moles, debe estar más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2 moles, debe estar aún más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2 moles, y debe adicionalmente estar aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,8 moles por mol de iones de cromo trivalente.

35 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases de compuestos de silicio. Ejemplos de compuestos de silicio incluyen sílica coloidal, silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, y compuestos similares. Sin embargo, los compuestos de silicio no están limitados a estos ejemplos. Cuando el compuesto de silicio está contenido, la concentración del mismo en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 1 a 20 g/L, y debe más preferiblemente ser de 2 a 10 g/L en términos de Si. La sílica coloidal es particularmente preferible. La concentración de la misma debe preferiblemente ser 1 a 100 mL/L como una disolución acuosa de SiO<sub>2</sub> al 20%. Añadiendo sílica coloidal puede formarse una película de revestimiento con una estructura bicapa de una capa de Si-O y una capa de Cr-O, mediante la cual la resistencia a la corrosión puede mejorarse adicionalmente.

45 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases de agentes para reducir el coeficiente global de fricción de la película de revestimiento. Ejemplos de tales agentes para reducir el coeficiente global de fricción de la película de revestimiento incluyen compuestos basados en quinolina tales como ácido quinolina-sulfónico, quinoftalona y sus derivados descritos en la Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa No. 2005-248233. Cuando está contenido el agente para reducir el coeficiente global de fricción de la película de revestimiento, la concentración del mismo en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,1 a 25 g/L, y debe más preferiblemente ser de 0,2 a 15 g/L. La película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente según la presente invención, formada mediante el tratamiento con el líquido de tratamiento para la conversión química que contiene tal agente para reducir el coeficiente global de fricción de la película de revestimiento, es una película de revestimiento que tiene un menor coeficiente global de fricción de la película de revestimiento.

55 El resto del líquido de tratamiento para la conversión química, aparte de los componentes esenciales anteriores, es agua.

60 Usualmente, para mejorar la resistencia a la corrosión de una película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente, en el líquido de tratamiento para la conversión química de cromo trivalente se usa en gran cantidad un compuesto que contiene nitrógeno, principalmente iones nitrato. Consecuentemente, la concentración de átomos de nitrógeno en el líquido de tratamiento es alta, por ejemplo 3 a 9 g/L, y hay un problema en términos del tratamiento de aguas residuales. En el líquido de tratamiento para la conversión química según la presente

invencción los iones nitrato pueden usarse en una cantidad similar a un líquido de tratamiento convencional. Sin embargo, incluso cuando se disminuye considerablemente la concentración de iones nitrato, y la concentración de átomos de nitrógeno en el líquido de tratamiento para la conversión química, principalmente derivados de iones nitrato, se reduce considerablemente a 500 ppm/L o menos, puede obtenerse la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente, que tiene una excelente resistencia a la corrosión y de la cual se suprime la elución de cromo hexavalente cuando se deja la película de revestimiento en un entorno natural, a partir del líquido de tratamiento para la conversión química. En el líquido de tratamiento anterior, el contenido es específicamente 500 ppm o menos en términos de átomos de nitrógeno, debe preferiblemente estar en el intervalo de 30 a 400 ppm y debe más preferiblemente estar en el intervalo de 50 a 300 ppm, por ejemplo. Como agente supresor de la generación de cromo hexavalente es preferible un compuesto reductor metálico. Particularmente, son preferibles compuestos de vanadio, compuestos de titanio, compuestos de magnesio y sus combinaciones.

Sin embargo, los iones de cobalto debe estar contenidos preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,06 mol/L, y más preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,04 mol/L, porque bajo calentamiento se mejora más la resistencia a la corrosión de la película de revestimiento por conversión química.

Un método para formar una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente sobre un recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc usando el líquido de tratamiento para la conversión química es comúnmente sumergir un sustrato recubierto con zinc o una aleación de zinc en el líquido de tratamiento para la conversión química. La temperatura del líquido de tratamiento para la conversión química en la inmersión es, por ejemplo, 10 a 70°C. La temperatura debe preferiblemente ser 30 a 50°C. El tiempo de inmersión debe preferiblemente ser 5 a 600 segundos, y debe más preferiblemente ser 15 a 120 segundos. Mientras tanto, la inmersión en una disolución de ácido nítrico diluido, una disolución de ácido sulfúrico diluido, una disolución de ácido clorhídrico diluido, una disolución de ácido fluorhídrico diluido, o disoluciones similares, puede realizarse antes del tratamiento de conversión química del cromo trivalente, para activar la superficie del recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc. Condiciones y operaciones de tratamiento diferentes a las descritas anteriormente pueden seguir al método del tratamiento convencional con cromato hexavalente.

Para suprimir el cromato hexavalente que de otro modo se genera en la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente se usa un agua de lavado o el líquido de acabado. El agua de lavado o el líquido de acabado contiene un agente de supresión de la generación de cromo hexavalente que puede suprimir la generación de cromo hexavalente el cual de otro modo se genera en la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente. El método para formar una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente a la cual se aplica el agua de lavado o el líquido de acabado no está particularmente limitado, y puede ser cualquier método conocido. El agua de lavado o el líquido de acabado es particularmente efectivo en los siguientes casos: la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente contiene  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ ; la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente es una película de revestimiento formada a partir de un líquido de tratamiento para la conversión química que tiene un efecto oxidante más fuerte causado por una combinación de ácido clórico-ácido nítrico, o combinaciones similares; la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente contiene un compuesto de manganeso tal como dióxido de manganeso; y la película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente contiene, en la película de revestimiento, una gran cantidad de iones de un elemento, diferente del Co, cuya valencia puede variar. Mientras tanto, el agente de supresión de la generación de cromo hexavalente ya se ha descrito anteriormente.

El contenido del agente de supresión de la generación de cromo hexavalente en el agua de lavado o el líquido de acabado debe preferiblemente ser 0,1 a 10 g/L, debe ser más preferiblemente 0,2 a 5 g/L, y debe aún más preferiblemente ser 0,3 a 3 g/L. Ejemplos de agentes de supresión de la generación de cromo hexavalente incluyen ácido ascórbico, sus sales, ácido cítrico, sus sales, ácido tánico, sus sales, ácido gálico, sus sales, ácido tartárico, sus sales, tiourea, ácido fosfórico, sus sales, y ácidos similares.

El pH del agua de lavado o el líquido de acabado debe preferiblemente ser 2 a 10, y debe ser más preferiblemente 3 a 6. El pH puede ajustarse a este intervalo usando los iones de ácidos inorgánicos que se describen más adelante, o usando un agente alcalino tal como un hidróxido alcalino, agua amoniacal, o agentes alcalinos similares.

El método para tratar una película de revestimiento por conversión química de cromo usando el agua de lavado o el líquido de acabado no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier método convencional y conocido tales como inmersión, aplicación, pulverización, y métodos similares. Sin embargo, comúnmente se emplea sumergir una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente en el agua de lavado o el líquido de acabado. La temperatura del agua de lavado o el líquido de acabado en la inmersión es, por ejemplo, 10 a 70°C. La temperatura debe preferiblemente ser 20 a 50°C. El tiempo de inmersión debe preferiblemente ser 5 a 120 segundos, y debe ser más preferiblemente 5 a 15 segundos.

Mientras tanto, el líquido de tratamiento para la conversión química contiene iones de cromo trivalente, iones de cobalto y un compuesto de azufre.

En el líquido de tratamiento para la conversión química, cualquier compuesto de cromo que contiene iones de cromo trivalente puede usarse como una fuente de iones de cromo trivalente. Por ejemplo, la fuente debe ser una sal de

5 cromo trivalente tal como cloruro de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, fosfato de cromo o acetato de cromo, o, alternativamente, pueden obtenerse iones de cromo trivalente mediante la reducción de iones de cromato hexavalente del ácido crómico, un dicromato, o compuestos similares con un agente reductor. Sin embargo, la fuente no está limitada a estos ejemplos. Puede usarse una de las fuentes anteriores de iones de cromo trivalente o cualquier combinación de al menos dos de ellas. El contenido de iones de cromo trivalente en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 0,002 a 0,5 mol/L, y debe ser más preferiblemente 0,02 a 0,1 mol/L. Mientras tanto, la concentración de iones de cromato hexavalente en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 1 ppm o menos, y debe ser más preferiblemente 0,5 ppm o menos.

El contenido de iones de cobalto en el líquido de tratamiento para la conversión química es 250 ppm o menos.

10 El contenido de iones de cobalto en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 100 a 250 ppm, y debe ser más preferiblemente 150 a 200 ppm, cuando se requiere una mayor resistencia a la corrosión. Como fuente de iones de cobalto puede usarse cualquier compuesto metálico. Ejemplos de tales compuestos metálicos incluyen nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de cobalto, carbonato de cobalto e hidróxido de cobalto. Sin embargo, los compuestos metálicos no están limitados a estos ejemplos. Puede usarse uno de los anteriores compuestos metálicos o cualquier combinación de al menos dos de ellos.

15 En el líquido de tratamiento para la conversión química, como el compuesto de azufre es preferible un compuesto orgánico de azufre. Ejemplos específicos de compuestos orgánicos de azufre incluyen tiourea, tioglicerina, ácido tioacético, tioacetato de potasio, ácido tiodiacético, ácido 3,3-tiodipropiónico, tiosemicarbazida, ácido tioglicólico, ácido tiodiglicólico, ácido tiomaleico, tioacetamida, ácido ditioglicólico, ácido ditioglicólico, sus sales alcalinas, y similares. Además, puede usarse uno de los compuestos de azufre anteriores o una mezcla de dos o más de ellos. El contenido del compuesto de azufre en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 100 a 1500 ppm, debe ser más preferiblemente 300 a 1000 ppm, y debe aún más preferiblemente ser 400 a 800 ppm en términos de átomos de azufre. Añadiendo el compuesto de azufre, la película de revestimiento formada por conversión química de cromo trivalente tiene una resistencia a la corrosión suficiente.

25 En el líquido de tratamiento para la conversión química puede mantenerse una alta resistencia a la corrosión incluso cuando se reduce considerablemente el contenido de nitrógeno en el líquido de tratamiento. El contenido de nitrógeno preferible es 500 ppm o menos, y preferiblemente 200 ppm o menos en términos de átomos de nitrógeno. El contenido debe ser más preferiblemente 40 a 200 ppm, y debe aún más preferiblemente ser 60 a 130 ppm.

30 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases de compuestos de silicio. Ejemplos de compuestos de silicio incluyen sílica coloidal, silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, y compuestos similares. Sin embargo, los compuestos de silicio no están limitados a estos ejemplos. Cuando el compuesto de silicio está contenido, la concentración del mismo en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 1 a 20 g/L, y debe más preferiblemente ser 2 a 10 g/L en términos de Si. La sílica coloidal es particularmente preferible. La concentración de la misma debe preferiblemente ser 1 a 100 mL/L como una disolución acuosa de SiO<sub>2</sub> al 20%. Añadiendo sílica coloidal puede formarse una película de revestimiento con una estructura de bicapa de una capa de Si-O y una capa de Cr-O, mediante lo cual puede mejorarse más la resistencia a la corrosión.

35 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases de agentes para reducir el coeficiente de fricción global de la película de revestimiento. Ejemplos de tales agentes para reducir el coeficiente de fricción global de la película incluyen compuestos basados en quinolina tales como ácido quinolina-sulfónico, ácido quináldico, quinofalona y derivados de los mismos descritos en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No. 2005-248233. Cuando el agente para reducir el coeficiente de fricción global de la película de revestimiento está contenido, la concentración del mismo en el líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 0,1 a 25 g/L, y debe más preferiblemente ser 0,2 a 15 g/L. La película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente según la presente invención formada por tratamiento con el líquido de tratamiento para la conversión química que contiene tal agente para reducir el coeficiente de fricción global de la película de revestimiento es una película de revestimiento que tiene un menor coeficiente de fricción global de la película de revestimiento.

40 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases seleccionadas de ácidos inorgánicos, sus sales alcalinas, y compuestos similares. Ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos inorgánicos no están limitados a estos ejemplos. Cuando una o más clases seleccionadas de ácidos inorgánicos, sales alcalinas de los mismos y compuestos similares están contenidas, la concentración de las mismas en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,01 a 50 g/L, y debe más preferiblemente ser de 0,05 a 20 g/L.

55 Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases seleccionadas de oxoácidos de fósforo, tales como ácido hipofosforoso, ácido fosfórico, sus sales alcalinas, y compuestos similares. Cuando una o más clases seleccionadas de oxoácidos de fósforo, tales como ácido hipofosforoso, ácido fosfórico, sus sales alcalinas y similares están contenidas, la concentración de las mismas en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 0,1 a 50 g/L, y debe más preferiblemente ser de 4 a 25 g/L.

Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener como agentes quelantes de los iones de cromo trivalente una o más clases de ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos monocarboxílicos, ácidos carboxílicos polivalentes, ácidos aminocarboxílicos, sales alcalinas de los mismos y ácidos similares. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido málico y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos hidroxicarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos monocarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos carboxílicos polivalentes incluyen: ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico y ácido diglicólico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido propanotricarboxílico, y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos carboxílicos polivalentes no están limitados a estos ejemplos. Ejemplos de ácidos aminocarboxílicos incluyen glicina, ácido aspártico y ácidos similares. Sin embargo, los ácidos aminocarboxílicos no están limitados a estos ejemplos. Entre éstos, los ácidos carboxílicos polivalentes son preferibles, y el ácido oxálico, ácido malónico y ácido succínico son más preferibles. Cuando los anteriores ácidos carboxílicos y sus sales alcalinas están contenidos, la concentración de los mismos en el líquido de tratamiento para la conversión química debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2 moles, debe estar más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2 moles, debe estar aún más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2 moles, y debe adicionalmente estar aún más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,8 moles por mol de iones de cromo trivalente.

Además, el líquido de tratamiento para la conversión química puede contener una o más clases de iones de metales seleccionados de Mg, Al, Mn, Ti, W, V, Mo, Ni, Fe, Zn, Zr, Ca, Nb, Ta, Sn y Ce. Cuando están contenidos los iones metálicos, la concentración de los mismos en el líquido de tratamiento para la conversión química debe ser preferiblemente 1 a 10 g/L, y debe más preferiblemente ser de 2 a 8 g/L.

El pH del líquido de tratamiento para la conversión química debe preferiblemente ser 0,5 a 5, y debe más preferiblemente ser 2 a 3. El pH puede ajustarse a este intervalo usando los iones de los ácidos inorgánicos descritos más adelante, o usando un agente alcalino tal como un hidróxido alcalino, agua amoniacal, o compuestos similares.

El resto del líquido de tratamiento para la conversión química, aparte de los componentes esenciales anteriores, es agua.

Un método para formar una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente sobre un recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc usando el líquido de tratamiento para la conversión química es comúnmente sumergir un sustrato recubierto con zinc o una aleación de zinc en el líquido de tratamiento para la conversión química. La temperatura del líquido de tratamiento para la conversión química en la inmersión es, por ejemplo, 10 a 70°C. La temperatura debe preferiblemente ser 25 a 35°C. El tiempo de inmersión debe preferiblemente ser 5 a 600 segundos, y debe más preferiblemente ser 15 a 120 segundos. Mientras tanto, la inmersión en una disolución de ácido nítrico diluido, una disolución de ácido sulfúrico diluido, una disolución de ácido clorhídrico diluido, una disolución de ácido fluorhídrico diluido, o disoluciones similares, puede realizarse antes del tratamiento de conversión química del cromo trivalente, para activar la superficie del recubrimiento de zinc o de una aleación de zinc. Condiciones y operaciones de tratamiento diferentes a las descritas anteriormente pueden seguir al método del tratamiento convencional con cromato hexavalente.

El recubrimiento de la película de revestimiento formada por conversión química del cromo trivalente usando el líquido de tratamiento para la conversión química puede mejorar su resistencia a la corrosión, y así es un medio muy efectivo para conseguir una resistencia a la corrosión más duradera. Por ejemplo, la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente se forma en primer lugar sobre el recubrimiento de zinc o una aleación de zinc usando el líquido de tratamiento para la conversión química según la presente invención, a continuación se lava con agua, luego se sumerge en una disolución de recubrimiento o se somete a un tratamiento electrolítico en la misma, y seguidamente se seca. Alternativamente, la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente puede secarse después de su formación, y seguidamente puede sumergirse más en una disolución de recubrimiento o se somete a un tratamiento electrolítico en la misma, y a continuación se seca. Aquí, como recubrimiento, así como película de revestimiento inorgánica hecha de silicatos, fosfatos, o similares, puede efectivamente usarse una película de revestimiento orgánica fabricada de polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, polipropileno, resina de metacrilato, policarbonato, poliamida, poliactal, resina de flúor, resina de urea, resina fenólica, resina de poliéster insaturado, poliuretano, resina alquídica, resina epoxi, resina de melanina, o polímeros similares.

Como la disolución de recubrimiento para recubrir tal película puede usarse DIPCOAT W o CC445 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd., o similares. El espesor del recubrimiento puede ser cualquier valor, pero preferiblemente debe ser 0,1 a 30 µm.

A continuación, la presente invención se describe con referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

## Ejemplos

## Ejemplos 1 a 8

5 Un tornillo M6 (material: hierro), que había sido recubierto con zinc usando un zincato (NZ-200 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) en los Ejemplos 1 a 2 y 6 a 8, o zinc ácido (EZ-960 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) en los Ejemplos 3 a 5 con un espesor de 8  $\mu\text{m}$ , se sumergió en un líquido de tratamiento para la conversión química mostrado en el Tabla 1 en las condiciones mostradas en la Tabla 1. Además, en los Ejemplos 6 a 8, el tornillo sumergido se sumergió en un líquido de acabado mostrado en el Tabla 1 en las condiciones mostradas en la Tabla 1. Después de la inmersión, la película de revestimiento se secó a 80°C durante 10 minutos.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición del líquido de tratamiento para la conversión química del cromo trivalente								
Cr <sup>3+</sup> (mol/L)	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Cr <sup>6+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido oxálico (g/L) (mol/mol de Cr <sup>3+</sup> )	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)	12 (1,7)
Co <sup>2+</sup> (mol/L)	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034
Agente supresor de la generación de cromo hexavalente	Ácido tánico	Ácido gálico	Tiourea	Ion vanadio (cloruro de vanadio)	Ion fosfato (dihidrógeno-fosfato de sodio)	-	-	-
Contenido de nitrógeno en términos de átomos de nitrógeno (g/L)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
pH	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Temperatura de tratamiento (°C)	30	30	30	30	30	30	30	30
Tiempo de tratamiento (segundos)	40	40	40	40	40	40	40	40
Composición del líquido de acabado								
Ácido ascórbico (g/L)						2		
Ácido tánico (g/L)								1
Fosfato de cromo (g/L) + ácido cítrico (g/L)							2+3	
pH del líquido de acabado						4	4	6
Temperatura del tratamiento de acabado (°C)						25	40	25
Tiempo del tratamiento de acabado (segundos)						15	5	15

10

Como fuente de Cr<sup>3+</sup> se empleó una disolución acuosa de nitrato de cromo al 40%, y como fuente de Co<sup>2+</sup> se empleó nitrato de cobalto. El resto de la disolución fue agua.

**Ejemplo Comparativo 1**

5 Un tornillo M6 (material: hierro), que había sido recubierto con zinc usando un zincato (NZ-200 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) con un espesor de 8  $\mu\text{m}$ , se sometió a un tratamiento con cromato hexavalente. Como líquido de tratamiento con cromato hexavalente se usó Z-493 (10 mL/L) disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd., y el tornillo se sumergió a 25°C durante 20 segundos. Después de la inmersión, la película de revestimiento se secó a 60°C durante 10 minutos.

**Ejemplo Comparativo 2**

10 Se formó una película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente sobre un tornillo M6 (material: hierro), que había sido recubierto con zinc usando un zincato (NZ-200 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) con un espesor de 8  $\mu\text{m}$ . Como líquido de tratamiento para la conversión química se usó un líquido de tratamiento para la conversión química que tenía la siguiente composición, y el tornillo se sumergió a 30°C durante 40 segundos. Después de la inmersión, la película de revestimiento se secó a 80°C durante 10 minutos.

Cr <sup>3+</sup>	4 g/L (se usó nitrato de cromo al 40%, 0,077 mol/L en términos de Cr)
Ácido oxálico	12 g/L
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 g/L (0,034 mol/L en términos de Co)
pH	2,3

15 La Tabla 2 muestra las concentraciones de Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup> y Co<sup>2+</sup> en las películas de revestimiento por conversión química obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, los aspectos, resultados del ensayo de niebla salina (JIS Z-2371) y las cantidades de cromo hexavalente eluidas después del ensayo de almacenamiento. Como se muestra en la Tabla 3, las películas de revestimiento de los Ejemplos 1 a 8 exhibieron una resistencia a la corrosión igual o mejor que la de la película de revestimiento convencional por conversión química del cromato hexavalente del Ejemplo Comparativo 1. Además, las cantidades de cromo hexavalente eluidas después del ensayo de almacenamiento fueron menores que el valor límite de las medidas.

20 Tabla 2

	Concentración en la película de revestimiento ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			Aspecto de la película de revestimiento	Resistencia a la corrosión	Cantidad de Cr <sup>6+</sup> eluida después del ensayo de estabilidad en estantería ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Co <sup>2+</sup>			
Ejemplo 1	8,5	0	0,7	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 2	10,5	0	2,5	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 3	6,7	0	1,6	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 4	7,0	0	0,6	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 5	5,4	0	0,4	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 6	10,0	0	2,3	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo 7	10,8	0	1,0	Verde pálido rojizo	300	< 0,05

				pálido		
Ejemplo 8	10,7	0	2,9	Verde pálido rojizo	300	< 0,05
Ejemplo comparativo 1	20	6,8	0	Verde rojizo	240	6,8
Ejemplo comparativo 2	11	0,01	2,8	Verde pálido rojizo	240	0,12

### Ejemplos 9 a 11

5 Un tornillo M6 (material: hierro), que había sido recubierto con zinc usando un zincato (NZ-200 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) con un espesor de 8  $\mu\text{m}$ , se sumergió en un líquido de tratamiento para la conversión química mostrado en el Tabla 3 en las condiciones mostradas en la Tabla 3. Después de la inmersión, la película de revestimiento se secó a 80°C durante 10 minutos.

Tabla 3

Ejemplo	9	10	11
$\text{Cr}^{3+}$ (mol/L)	0,038	0,038	0,038
$\text{Cr}^{6+}$ (ppm)	0	0	0
Contenido de nitrógeno en términos de átomos de nitrógeno (ppm)	90	90	90
$\text{SO}_4^{2-}$ (g/L)	0	6,0	6,0
$\text{Cl}^-$ (g/L)	4,4	0	0
Ácido tioglicólico (g/L) (en términos de contenido de azufre (ppm))	2 (430)	2 (430)	0
Tiourea (g/L) (en términos de contenido de azufre (ppm))	0	0	2 (840)
$\text{Co}^{2+}$ (ppm)	200	200	200
Si (g/L)	2	2	2
pH del líquido de tratamiento	2,4	2,4	2,4
Temperatura de tratamiento (°C)	30	30	30
Tiempo de tratamiento (segundos)	60	40	40

10 Como fuente de  $\text{Cr}^{3+}$  se empleó una disolución acuosa de cloruro de cromo al 35% (Ejemplo 9) o una disolución acuosa de sulfato de cromo al 35% (Ejemplos 10 y 11). Como fuente de  $\text{Co}^{2+}$  se empleó cloruro de cobalto (Ejemplo 9) o sulfato de cobalto (Ejemplos 10 y 11). El Si fue de sílica coloidal ácida (SNOWTEX-O disponible en Nissan Chemical Industries, Ltd.). El resto de la disolución fue agua.

### Ejemplos 12 a 14

15 Se realizó el recubrimiento sobre la película de revestimiento por conversión química del cromo trivalente del Ejemplo 9. La Tabla 4 muestra las condiciones de recubrimiento. Ninguno de los siguientes ejemplos cae bajo la reivindicación 1 debido a la baja concentración de cobalto.

Tabla 4

Ejemplo	12	13	14
Tipo de recubrimiento	Película de revestimiento inorgánico basada en fosfato de cromo	Película de revestimiento inorgánico basada en un silicato inorgánico	Película de revestimiento orgánico tipo Si dispersado, basada en una resina de metacrilato.
Concentración del tratamiento	150 mL/L	200 mL/L	Se usó líquido sin diluir
Condiciones del tratamiento	45°C, 10 segundos	25°C, 30 segundos	25°C, 30 segundos
Nombre del agente	ZTB-118 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.	CC-445Y disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.	DIPCOAT W disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.

5 La Tabla 5 muestra las concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , en las películas de revestimiento por conversión química obtenidas en los Ejemplos 9 a 14 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, los aspectos, resultados del ensayo de niebla salina (JIS Z-2371) y las cantidades de cromo hexavalente eluidas después del ensayo de almacenamiento. Como se muestra en la Tabla 5, las películas de revestimiento de los Ejemplos 9 a 14 exhibieron una resistencia a la corrosión igual o mejor que la de la película de revestimiento convencional por conversión química del cromato hexavalente del Ejemplo Comparativo 1. Además, las películas de revestimiento recubiertas (Ejemplos 12 a 14) exhibieron una mejor resistencia a la corrosión que la película de revestimiento convencional por conversión química del cromato hexavalente. Además, las cantidades de cromo hexavalente eluidas después del ensayo de almacenamiento fueron menores que el valor límite de las medidas.

10 Ninguno de los siguientes ejemplos cae bajo la reivindicación 1 debido a la baja concentración de cobalto.

Tabla 5

	Concentración en la película de revestimiento ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			Aspecto de la película de revestimiento	Resistencia a la corrosión	Cantidad de $\text{Cr}^{6+}$ eluida después del ensayo de estabilidad en estantería ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$	$\text{Co}^{2+}$			
Ejemplo 9	7,0	0	0,1	Azul claro	240	< 0,05
Ejemplo 10	5,8	0	0,1	Azul claro	240	< 0,05
Ejemplo 11	6,0	0	0,1	Azul claro	240	< 0,05
Ejemplo 12	7,0	0	0,1	Color que interfiere con la luz	1000 ó más	< 0,05
Ejemplo 13	7,0	0	0,1	Incoloro	1000 ó más	< 0,05
Ejemplo 14	7,0	0	0,1	Incoloro	1000 ó más	< 0,05
Ejemplo Comparativo 1	20	6,8	0	Verde rojizo	240	6,8
Ejemplo Comparativo 2	11	0,11	2,8	Verde rojizo pálido	240	0,12

**Medida de la concentración de Cr<sup>6+</sup> en la película de revestimiento**

Se sumergió una muestra (50 cm<sup>2</sup>) de película de revestimiento en aproximadamente 50 mL de agua caliente a una temperatura de 100°C durante 10 minutos. La cantidad de cromo hexavalente eluida desde la muestra de película de revestimiento se determinó por espectroscopia de absorción usando difenilcarbazida (según EN-15205).

**5 Medida de la concentración de Cr<sup>3+</sup> y de Co<sup>2+</sup> en la película de revestimiento**

Después de medir la concentración de Cr<sup>6+</sup>, la misma muestra se disolvió en ácido clorhídrico y las concentraciones de Cr<sup>3+</sup> y de Co<sup>2+</sup> en la disolución se midieron por espectrometría de emisión óptica de ICP.

**Ensayo de niebla salina**

La evaluación se hizo en un ensayo de niebla salina según JIS-Z-2371.

**10 Procedimiento del ensayo de almacenamiento y medida de la cantidad de cromo hexavalente eluida después del ensayo de almacenamiento**

Se realizó un ensayo de almacenamiento como un ensayo de aceleración empleando un método en el que se dejó una muestra para el ensayo de elución durante 30 días en una cámara de temperatura y humedad constantes mantenida a una temperatura de 80°C y una humedad de 95%. A continuación, después del ensayo de almacenamiento la muestra se sumergió en agua caliente a una temperatura de 100°C durante 10 minutos mediante un método similar al método de medida de la concentración de Cr<sup>6+</sup> en una película de revestimiento anteriormente descrito. La cantidad de cromo hexavalente eluida desde la muestra de película de revestimiento se determinó por espectroscopia de absorción usando difenilcarbazida (según EN-15205).

**15**

**Ejemplos 15 a 20**

**20** Un tornillo M6 (material: hierro), que había sido recubierto con zinc usando un zincato (NZ-200 disponible en Dipsol Chemicals Co., Ltd.) con un espesor de 8 µm, se sumergió en un líquido de tratamiento para la conversión química mostrado en el Tabla 6 en las condiciones mostradas en la Tabla 6. Después de la inmersión, la película de revestimiento se secó a 80°C durante 10 minutos.

Ninguno de los siguientes ejemplos cae bajo la reivindicación 1 debido a la baja concentración de cobalto.

**25** Tabla 6

Ejemplo	15	16	17	18	19	20
Cr <sup>3+</sup> (mol/L)	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
Cr <sup>6+</sup> (ppm)	0	0	0	0	0	0
Contenido de nitrógeno en términos de átomos de nitrógeno (ppm)	135	270	270	90	90	90
Ácido tartárico (g/L) (mol/mol de Cr <sup>3+</sup> )	0	0	0	2 (0,3)	2 (0,3)	0
Ácido málico (g/L) (mol/mol de Cr <sup>3+</sup> )	5 (0,97)	5 (0,97)	0	0	0	5 (0,97)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	0	0	2	2	0	0
Cl <sup>-</sup> (g/L)	4	4	4	4	4	4
Co <sup>2+</sup> (mol/L)	0,015	0,008	0	0,008	0,008	0,008
VOSO <sub>4</sub> (g/L)	1	1	0	0	1	0
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	1	0	0	1
MgSO <sub>4</sub> (g/L)	0	0	0	2	0	0
Si (g/L)	5	2	5	10	5	10
pH del líquido de tratamiento	2,0	2,1	2,0	2,3	2,4	2,5
Temperatura de tratamiento (°C)	40	40	30	30	30	30
Tiempo de tratamiento (segundos)	20	30	60	40	40	60

## ES 2 638 442 T3

Como fuente de  $\text{Cr}^{3+}$  se empleó una disolución acuosa de cloruro de cromo al 35%. Como fuente de  $\text{Co}^{2+}$  se empleó cloruro de cobalto. El Si fue una sílica coloidal ácida (SNOWTEX-O disponible en Nissan Chemical Industries, Ltd.). El resto de la disolución fue agua. Adviértase que el contenido de nitrógeno se derivó de  $\text{NO}_3^-$ .

Ninguno de los siguientes ejemplos cae bajo la reivindicación 1 debido a la baja concentración de cobalto.

5 Tabla 7

	Concentración en la película de revestimiento ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			Aspecto de la película de revestimiento	Resistencia a la corrosión	Cantidad de $\text{Cr}^{6+}$ eluida después del ensayo de estabilidad en estantería ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$	$\text{Co}^{2+}$		Tiempo requerido para la formación de óxido blanco (h)	
Ejemplo 15	7,2	0	0,15	Azul claro	240	< 0,05
Ejemplo 16	7,0	0	0,1	Azul claro	240	< 0,05
Ejemplo 17	6,2	0	0	Azul claro	168	< 0,05
Ejemplo 18	5,0	0	0,15	Azul claro	144	< 0,05
Ejemplo 19	4,3	0	0,1	Azul claro	144	< 0,05
Ejemplo 20	4,0	0	0,1	Azul claro	144	< 0,05

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de revestimiento por conversión química de cromo trivalente formada sobre una superficie recubierta con zinc o con una aleación de zinc, en la que
- 5 una resistencia a la corrosión (tiempo requerido para la formación de óxido blanco) en un ensayo de niebla salina es 96 horas o más,
- una concentración de cromo hexavalente en la película de revestimiento por conversión química en términos de átomos metálicos es menor que  $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,
- la concentración de cromo trivalente en la película de revestimiento por conversión química en términos de átomos metálicos es  $5,4$  a  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,
- 10 la concentración de cobalto en la película de revestimiento por conversión química es  $0,2$  a  $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; y
- una cantidad de cromo hexavalente eluida desde la película de revestimiento dejada durante 30 días en una cámara de temperatura y humedad constantes a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y a una humedad de 95% (una cantidad eluida por inmersión de la película de revestimiento en agua caliente a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 10 minutos) es menor que  $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .
- 15