(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 671 769**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C25D 3/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2010** **PCT/US2010/036392**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010** **WO10138708**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2010** **E 10722481 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 2435601**

(54) Título: **Proceso y composición para tratar superficies de metal**

(30) Prioridad:

29.05.2009 US 474960

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RIVERA, JOSE, B. y
CHURCH, RICHARD, J.

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 671 769 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

Proceso y composición para tratar superficies de metal

Antecedentes de la invención

Se han usado compuestos de cromo hexavalente como recubrimientos de conversión tradicionales para tratar superficies de metal para mejorar su resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura. Desafortunadamente, el cromo hexavalente muestra efectos toxicológicos y la Agencia de Protección Ambiental lo ha determinado como un riesgo para el medio ambiente y la Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional como un riesgo para la salud. Además, estas agencias clasifican los productos químicos a base de cromo hexavalente como carcinógenos. Por tanto, sería de valor significativo proporcionar recubrimientos y procesos que están libres de cromo hexavalente, pero que aún pueden mejorar la adhesión de la pintura y resistencia a la corrosión de superficies de metal.

El documento WO 2009/137358 A1 da a conocer una composición para tratar una superficie de metal para mejorar la adhesión de la pintura, resistencia a la corrosión y/o mantener una baja resistencia de contacto eléctrico, comprendiendo la composición agua, un compuesto de cromo trivalente, un silano organofuncional y un compuesto de un elemento del grupo IV-B. El documento US 5294266 A describe una composición y proceso para el aclarado posterior de pasivado libre de cromo de capas de conversión sobre metales antes de la aplicación de una pintura o adhesivo. El documento EP 2014793 A2 da a conocer un método de producción de una capa de recubrimiento de protección frente a la corrosión que implica poner en contacto la superficie que va a tratarse con una disolución acuosa (I) que contiene (a) iones de cromo trivalente y (b) compuesto(s) de fosfato, a una razón en peso de (a) con respecto a (b) (calculada como ortofosfato) de 1:1,5-3.

Sumario de la invención

En un aspecto, la invención proporciona un método de preparación de una disolución acuosa de $Cr_2(GF_6)_3$, en el que G es un elemento del grupo IV-B, que comprende añadir peróxido de hidrógeno a una mezcla que comprende agua y un compuesto de cromo VI en presencia de al menos un ácido según la fórmula H_2GF_6, en el que G es un elemento del grupo IV-B, en el que la composición acuosa contiene menos de 500 ppm de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo, y uno o más iones contaminantes, en el que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, en el que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$ y en el que la composición acuosa da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida. En otro aspecto, la invención proporciona una composición acuosa que comprende $Cr_2(GF_6)_3$ disuelto, en el que G es un elemento del grupo IV-B, y que contiene menos de 500 ppm de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo y que da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida, en el que la composición contiene uno o más iones contaminantes, y en el que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, en el que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$. En aún otro aspecto, la invención proporciona un método de tratamiento de una superficie de metal, que comprende poner en contacto la superficie de metal con una composición acuosa que comprende $Cr_2(GF_6)_3$ disuelto, en el que G es un elemento del grupo IV-B, y que contiene menos de 500 ppm en total de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo, y que da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida, en el que la composición acuosa contiene uno o más iones contaminantes, y en el que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, y en el que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$.

Descripción detallada de la invención

Ahora se ha encontrado que las composiciones de recubrimiento acuosas que comprenden una o más de determinadas sales de cromo III proporcionan excelentes resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura sobre superficies de metal, cuando se usan o bien solas o bien en combinación con uno o más polímeros que tienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico y uno o más polímeros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo. Alternativamente, puede usarse un polímero que contiene una pluralidad de tanto grupos carboxílicos como hidroxilo con las sales de cromo III. Se ha encontrado además que tales composiciones pueden prepararse de manera que proporcionan niveles muy bajos de iones contaminantes, haciendo por tanto que sea más fácil usar estas composiciones sin acumulación de tales iones y dando como resultado una disminución de la resistencia a la corrosión.

Sales de cromo III

Las sales de cromo III usadas en las composiciones de la invención se producen mediante un proceso de reacción novedoso, y se cree que son sales de fluoácidos del grupo IV-B según la fórmula general $Cr_2(GF_6)_3$ en la que G representa un metal del grupo IV-B (Zr, Ti o Hf). Estas sales están esencialmente libres de iones contaminantes, es decir, esencialmente libres de iones que no son parte de la fórmula canónica de la sal, y se denominarán en el

presente documento sales de cromo de “alta pureza” con el conocimiento de que pueden estar presentes cantidades traza de iones contaminantes, normalmente como resultado de impurezas en los componentes.

Es posible producir una variedad de sales de cromo III de alta pureza usando los métodos dados a conocer en el presente documento, incluyendo pero sin limitarse a las sales de fluoácidos del grupo IV-B indicadas anteriormente. Por simplicidad, los inventores describirán la invención con respecto a fluocirconato de cromo III y composiciones que lo incluyen, pero se entenderá que pueden usarse procedimientos análogos para producir y usar también otras sales de cromo III de alta pureza.

Puede producirse fluocirconato de cromo de alta pureza según la invención mediante un proceso que incluye reducir ácido crómico acuoso y/o ácido crómico acuoso parcialmente reducido con peróxido de hidrógeno, que se oxida por sí mismo en el proceso formando O_2 gaseoso. Si se usa ácido crómico, se cree que la reacción avanza según la ecuación mostrada a continuación, aunque los inventores no pretenden limitarse por esta explicación propuesta. El experto en la técnica reconocerá que CrO_3 es la forma anhidra de ácido crómico y se usa en la siguiente ecuación por simplicidad.

$$2CrO_3 + 3H_2O_2 + 3H_2ZrF_6 \rightarrow Cr_2(ZrF_6)_3 + 6H_2O + 3O_2 \uparrow$$

Durante la reacción y después, la mezcla permanece esencialmente de manera completamente líquida y esencialmente libre (es decir, sólo cantidades traza, si hubiera) de precipitados o sólidos sin disolver suspendidos. El ácido fluocircónico puede añadirse simultáneamente con el peróxido de hidrógeno, o puede mezclarse con el ácido crómico antes de añadir el peróxido de hidrógeno, o una combinación de estos.

Si se usa ácido crómico parcialmente reducido como material de partida, en algunas realizaciones se prepara mediante reacción de ácido crómico con un compuesto orgánico (por ejemplo, formaldehído o metanol) que se oxida mediante el ácido crómico y da como resultado reducción parcial del cromo.

En la práctica, puede necesitarse, en algunos casos, más de una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno para lograr una reducción completa del cromo VI en ácido crómico a cromo III. Esto puede dar como resultado descomposición y/o volatilización de alguna cantidad de peróxido de hidrógeno durante la reacción. Esencialmente no permanece cromo VI tras completarse la reacción de peróxido de hidrógeno, tal como se indica por una prueba negativa usando el método de s-difenilcarbazida (norma ASTM D 1687-02, cromo en agua, método de prueba A), que produce un color rojo-violeta en presencia de cromo VI.

También pueden producirse mezclas de sales de cromo III de alta pureza mediante el procedimiento anterior, usando ácidos mixtos en lugar de un único ácido tal como fluocircónico. Se cree que la formación de sales de cromo III mediante los métodos de esta invención es general para una variedad de sales, salvo cualquier interacción perjudicial específica del anión.

Usando los métodos preparativos descritos en el presente documento, no se requiere mezclado de compuestos de cromo trivalente diferentes (por ejemplo, CrF_3) con ácido fluocircónico para formar el fluocirconato de cromo III, y así no están presentes aniones o cationes extraños en más que cantidades traza. Como resultado, la pureza de la sal de cromo III se determina principalmente por la pureza de los materiales de partida usados para prepararla. La sal, presuntamente $Cr_2(ZrF_6)_3$, funciona bien en composiciones de pretratamiento de metal para mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato.

Los métodos de esta invención hacen posible preparar sales de cromo III con niveles muy bajos de cationes y aniones contaminantes. En algunas realizaciones, la cantidad de cualquier catión contaminante dado (normalmente un metal, especialmente un metal alcalino) es menor de 500 ppm, o menor de 300 ppm, o menor de 200 ppm, en relación con cromo. Estos límites también se aplican específicamente al total de todos los iones de metal alcalino, o incluidos a todos los iones de metal en total.

De manera similar, el contenido de aniones contaminantes puede ser muy bajo, y en algunas realizaciones la cantidad de cualquier ión contaminante dado es de menos de 1000 ppm, o menos de 500 ppm, o menos de 300 ppm, o menos de 200 ppm, en relación con cromo. En particular, estos límites pueden aplicarse individualmente a cada uno de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato y sulfato. Estos límites también pueden aplicarse al total de todos estos aniones, o incluso a todos los aniones en total (incluyendo otros aniones no enumerados en el presente documento).

Un método alternativo de producción del fluocirconato de cromo III según la invención puede ser en primer lugar producir óxido de cromo acuoso, a veces denominado óxido de cromo hidratado. Este material, aproximadamente de fórmula $Cr_2O_3 \bullet nH_2O$ o quizás $Cr(OH)_3$, puede producirse mediante reacción de $Cr_2(SO_4)_3$ (alum. de cromo) con una base tal como NaOH. Este enfoque requiere lavado o de otro modo retirar el subproducto Na_2SO_4 del óxido de cromo acuoso resultante para producir un producto esencialmente libre de cationes y aniones contaminantes. Una vez que se completa tal lavado, el óxido de cromo acuoso se pone en contacto con ácido fluocircónico formando fluocirconato de cromo III acuoso de alta pureza.

En todos los métodos anteriores, la razón molar de circonio con respecto a cromo en el producto final será normalmente de aproximadamente 1,5:1, tal como se indica por la estequiometría implícita en la fórmula $Cr_2(ZrF_6)_3$. Esto se calcula con respecto a una razón en peso de 2,63:1. Sin embargo no es necesario que la composición contenga sólo $Cr_2(ZrF_6)_3$. Por tanto, la razón en peso puede variar algo del valor estequiométrico. La razón será normalmente de al menos 2,4:1, más normalmente de al menos 2,5:1, y lo más normalmente de al menos 2,6:1. La razón en peso será normalmente de como máximo 3,0:1, más normalmente como máximo 2,9:1 y lo más normalmente como máximo 2,8:1. Estas razones pueden convertirse en sus razones molares equivalentes, y las razones en peso correspondientes pueden calcularse entonces para $Cr_2(TiF_6)_3$ y $Cr_2(HfF_6)_3$.

La pureza del fluocirconato de cromo III proporcionado por la invención puede ser muy alta, incluso de calidad para reactivo. El fluocirconato de cromo III de alta pureza es adecuado para su uso en cualquier aplicación para la que se conoce el uso de fluocirconato de cromo III, por ejemplo, en baños de electrodeposición.

El fluocirconato de cromo preparado tal como se describe en el presente documento proporciona excelente protección frente a la corrosión sobre superficies de metal, incluyendo al menos Al, Zn y aleaciones de cualquiera de estos, y también puede ser útil para proporcionar una capa de pasivación para electrodeposición.

En algunas realizaciones, se usa fluocirconato de cromo en combinación con polímeros que tienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico y polímeros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo. O, puede usarse un único polímero que contiene ambos con el fluocirconato de cromo en lugar de, o además de, los dos polímeros diferentes.

Los polímeros que tienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico incluyen, como ejemplos no limitativos, poli(ácido acrílico) y copolímeros de metil vinil éter y ácido maleico. Los polímeros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo incluyen, como ejemplos no limitativos, poli(alcoholes vinílicos) y homopolímeros o copolímeros de metacrilato de hidroxietilo. Los polímeros a modo de ejemplo que tienen tanto funcionalidad carboxílica como de hidroxilo en la misma molécula incluyen copolímeros de radicales libres de metacrilato de hidroxietilo y ácido metacrílico.

Formulaciones de tratamiento de metal que comprenden fluocirconato de cromo III de alta pureza

Puede usarse fluocirconato de cromo III de alta pureza para tratar superficies de metal para mejorar la resistencia a la corrosión. En el uso práctico, la ausencia de cationes y aniones extraños proporciona una ventaja significativa. Esto es porque las disoluciones de fluocirconato de cromo III producidas por un proceso alternativo tal como mezclar CrF_3 con ácido fluocircónico, por ejemplo, contienen iones fluoruro extraños que continúan acumulándose en concentración a medida que el baño de tratamiento de metal se recarga con disolución de fluocirconato de cromo III adicional, a medida que la consume el metal que está tratándose. Tal acumulación puede provocar que el recubrimiento de tratamiento se debilite y también puede provocar que se formen lodos en el baño. Estos problemas pueden eliminarse de manera práctica usando las disoluciones de fluocirconato de cromo III de alta pureza de esta invención. Además, la alta pureza hace posible secar meramente la disolución en su lugar sobre la superficie de metal tratada sin aclarado, si así se desea, ahorrando de ese modo una etapa y reduciendo el manejo de residuos.

Puede tratarse cualquier metal, obteniéndose particularmente buenos resultados sobre superficies de zinc, aleación de zinc, aluminio y aleación de aluminio. Tal como se usa en el presente documento, el término “aleación de zinc” significa una aleación en la que está presente zinc a un porcentaje en peso mayor que el de cualquier otro metal en la aleación. El término “aleación” se define de manera similar para cualquier otro metal al que se le aplica el término. Las aleaciones de metal contienen normalmente al menos el 50% en peso del metal nombrado.

Puede aplicarse fluocirconato de cromo III de alta pureza solo a partir de una disolución acuosa a una superficie de metal y secarse posteriormente para eliminar el agua, dando como resultado una pasivación eficaz de la superficie. Alternativamente, puede mezclarse con un silano organofuncional tal como aminopropiltrietoxisilano para producir una formulación de tratamiento de metal. La adición de silanos organofuncionales puede mejorar la adhesión de recubrimientos aplicados posteriormente (tales como pinturas) a las superficies tratadas, mientras se mantiene una buena resistencia a la corrosión en una prueba de aerosol de sal neutra.

Tal como se usa en el presente documento, el término “silano organofuncional” significa un compuesto que tiene: (1) un radical silano (por ejemplo, sililo ($-SiH_3$), disilanilo ($-Si_2H_5$), etc.); (2) un grupo orgánico (tal como un grupo alquilo, arilo o alcoxilo); y (3) un grupo funcional. Los silanos organofuncionales típicos tienen dos grupos reactivos diferentes en el átomo de silicio, y pueden, por ejemplo, ser según la fórmula $X\text{-}RSi(OR')_{3-n}R_n$”, donde n = 0, 1, 2. Los grupos R’ y R” son normalmente alquilo, por ejemplo metilo, etilo o un alquilo C3-C4, y en algunos casos R’ es acetilo. R es normalmente un grupo alcanodiilo, por ejemplo un resto CH_2 o uno C2-C3 lineal. Los grupos X pueden incluir, pero no se limitan a, grupos amino, epoxi, vinilo, mercapto, metacriloxilo y glicidoxilo. Sin limitarse por ninguna teoría, se cree que el silano organofuncional sirve para unirse con, o ayudar en la unión entre, cualquiera de los demás constituyentes en la composición de pretratamiento o los constituyentes de otras composiciones o la superficie de metal en sí o alguna combinación de los mismos. Los silanos organofuncionales adecuados a modo de ejemplo incluyen aminopropiltrietoxisilano, mercaptosilanos, y epoxisilanos. Se comercializa aminopropiltrietoxisilano

con diversos nombres comerciales, incluyendo AMEO y SILWET® A-1100, y un silano epoxifuncional se comercializa con el nombre comercial de HYDROSIL™ 2759.

También pueden incluirse componentes adicionales que se conocen bien en la técnica en composiciones de la presente invención. Por ejemplo, pueden incluirse agentes humectantes, tales como fluorotensioactivos. También pueden incluirse espesantes si se necesita una mayor viscosidad para una aplicación dada. Los espesantes a modo de ejemplo incluyen CARBOPOL® EZ-2, disponible de Lubrizol, y METOCEL® F4M, disponible de Dow. Finalmente, si es necesario, un biocida compatible, tal como un biocida de 1,2-bencisotiazolin-3-ona comercializado con la marca comercial NIPACIDS BIT 20 por Clarion de Charlotte, Carolina del Norte o puede incluirse un producto comercializado con la marca comercial NUOSEPT 495 por ISP Chemicals de Calvert City, Kentucky, para inhibir el crecimiento biológico en un baño de trabajo. Cualquiera de estos componentes, así como silanos organofuncionales, puede incluirse también en composiciones que contienen polímeros tal como se describe a continuación.

El pH de las formulaciones de tratamiento de metal que no incluyen tales polímeros será normalmente de al menos 2,5, más normalmente al menos 3,0, y lo más normalmente al menos 3,5. El pH será normalmente como máximo 5,5, más normalmente como máximo 5,0 y lo más normalmente como máximo 4,5. La concentración de cromo (medida como metal) estará normalmente en el intervalo de desde el 0,0029% hasta el 0,029% en peso, más normalmente en el intervalo de desde el 0,007% hasta el 0,010% en peso.

Tal como se indicó anteriormente, también puede incluirse fluocirconato de cromo III de alta pureza en una composición que comprende además un polímero que tiene una pluralidad de grupos ácido carboxílico y un polímero que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo. Normalmente, una composición de este tipo será acuosa y estará ausente de cualquier cantidad significativa de otros disolventes. Para un baño de trabajo, son típicas las siguientes propiedades. El pH estará normalmente en el intervalo de desde 2,5 hasta 4,0, más normalmente en el intervalo de desde 2,8 hasta 3,2. El nivel de fluocirconato de cromo III (y/u otras sales de fluoácido de cromo III en total) estará normalmente en el intervalo de desde el 0,02% hasta el 0,20%, más normalmente en el intervalo de desde el 0,05% hasta el 0,07%. El uno o más polímeros que tienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico estarán presentes en total normalmente en el intervalo de desde el 0,00375% hasta el 0,0375%, más normalmente en el intervalo de desde el 0,010% hasta el 0,020%. El uno o más polímeros que tienen una pluralidad de grupos hidroxilo estarán presentes en total normalmente en el intervalo de desde el 0,0016% hasta el 0,020% más normalmente en el intervalo de desde el 0,0064% hasta el 0,008%. Los silanos organofuncionales, si están presentes, estarán presentes en total normalmente en el intervalo de desde el 0,04% hasta el 0,40%, más normalmente en el intervalo de desde el 0,18% hasta el 0,22%.

Las composiciones también pueden incluir concentrados que, tras una dilución apropiada, dan formulaciones tal como se describió justo anteriormente. El nivel de concentración será normalmente tal que requieren dilución en un intervalo de 50:1 a 100:1 en volumen para alcanzar la concentración de baño de trabajo.

En algunas realizaciones, las composiciones de esta invención están esencialmente libres (es decir, sólo cantidades traza, si hubiera) de precipitados o sólidos sin disolver suspendidos. En algunas realizaciones de la invención, las composiciones están libres de polímeros distintos de los definidos anteriormente que tienen una pluralidad de grupos ácido carboxílico y/o hidroxilo. En algunas realizaciones, las composiciones están libres de polímeros que tienen grupos ácido fosfónico y/o polímeros que tienen grupos ácido sulfónico. En algunas realizaciones, no se incluyen compuestos de metal en las composiciones de esta invención distintos de los especificados anteriormente.

Ejemplos

Glosario

Sistema de pintura en polvo 8X202Q de Akzo Nobel

Especificación AAMA 2603 de la American Architectural Manufacturers Association

Especificación AAMA 2605 American Architectural Manufacturers Association

Limpiador alcalino silicatado sin ataque químico BULK KLEEN® 737G de Bulk Chemicals, Incorporated, Reading, PA

Limpiador sin atizonado a base de KOH BULK KLEEN® 749 de Bulk Chemicals, Incorporated

Decapante de óxido a base de óxido fluorhídrico BULK KLEEN® 678 de Bulk Chemicals, Incorporated

Ácido fluorhídrico al 19% BULK BOND® 1047 de Bulk Chemicals, Incorporated

Composición de recubrimiento de conversión de fosfato de cromo hexavalente BULK BOND® 1407 de Bulk Chemicals, Incorporated

Ácido crómico parcialmente reducido BULK RINSE® 6A de Bulk Chemicals, Incorporated

Poli(alcohol vinílico) (disolución al 8% en peso) CELVOL® 08-125 de Celanese Corporation

Agua desionizada DIW

Pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900 de Bulks Chemicals, Incorporated

Pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 2101 de Bulk Chemicals, Incorporated

Copolímero de metil vinil éter/ácido maleico, disolución acuosa al 12-13% GANTREZ® S97-BF, de International Specialty Products, Wayne, NJ

Especificaciones de Qualicoat: Specifications for a Quality Label for Paint, Lacquer and Powder Coatings on Aluminum for Architectural Applications, 9ª edición, efectivo en enero de 2000, Qualicoat, Zúrich, Suiza

Aminopropiltrietoxisilano SILWET® A1100 de Crompton Corporation, Greenwich, CT

Recubrimiento de fluoropolímero TRINAR® de Akzo Nobel

Pintura líquida Valspar A201 Alenco Poly 3500 de Valspar Corporation, Mineápolis, MN

Preparación de fluocirconato de cromo III de alta pureza

Ejemplo 1

Se colocó ácido crómico acuoso en un vaso de precipitados y se añadió ácido fluocircónico. Se añadió entonces peróxido de hidrógeno con agitación hasta que se indicó reducción completa de cromo por un cambio de color muy drástico desde amarillo-verde hasta azul-verde. Una prueba para cromo hexavalente usando s-difenilcarbazida (un reactivo específico para cromo hexavalente que puede detectar cromo hexavalente a niveles de submicrogramos por litro) fue negativa, confirmando conversión completa a cromo trivalente.

Las cantidades específicas son tal como a continuación:

Ácido crómico (el 40% nominal, acuoso) - 36,2 g

Ácido fluocircónico (el 45% nominal, acuoso) - 100,0 g

Peróxido de hidrógeno (el 35% nominal, acuoso) - 24,6 g + 5,0 g extra

Ejemplo 2

Se proporcionó una mezcla de ácido crómico y ácido fluocircónico disolviendo trióxido de cromo (calidad para reactivo) en ácido fluocircónico acuoso, y se añadió entonces peróxido de hidrógeno mientras se mezclaba a alta velocidad para reducir el cromo hexavalente a cromo III. Se señalizó la finalización de la reducción mediante el cambio de color desde amarillo-verde hasta azul-verde, y la confirmación de la conversión fue mediante s-difenilcarbazida.

Cantidades específicas:

Trióxido de cromo (CrO_3) - 93,8 g

Ácido fluocircónico (el 45%, acuoso) - 648,1 g

Peróxido de hidrógeno (el 35%, acuoso) - 258,1 g + 23,5 g extra

Ejemplo 3

Se añadió BULK RINSE® 6A, un ácido crómico parcialmente reducido, a ácido fluocircónico, y se añadió entonces peróxido de hidrógeno suficiente para completar la reducción de cromo VI a cromo III. El color indicó de nuevo finalización de la reducción, que se confirmó de nuevo mediante la adición de s-difenilcarbazida.

Ejemplo 4

Se preparó una preparación a gran escala de $Cr_2(ZrF_6)_3$ de manera análoga al ejemplo 2 anterior, usando las

siguientes cantidades de componentes.

Ácido crómico líquido (40%) - 25,7 kg (56,7 libras) ácido fluocircónico - 70,9 kg (156,3 libras) peróxido de hidrógeno - 28,2 kg (62,2 libras)

La reducción de cromo VI a cromo III se completó mucho antes de que se añadiera todo el peróxido de hidrógeno, pero aún así se añadió el resto de peróxido de hidrógeno. Aparentemente, esta serie no requirió un exceso tan grande de peróxido de hidrógeno como para las preparaciones a menor escala, aunque el motivo de esto no está completamente claro.

Tratamiento de metal con fluocirconato de cromo III de alta pureza

Se investigó la efectividad de fluocirconato de cromo III de alta pureza para pasivar paneles de aluminio 2024 y 6061 según la especificación militar estadounidense MIL-DTL-81706B, con fecha de 25 de octubre de 2004. En particular, véase la referencia a productos que no son de cromato de tipo 2. El protocolo de tratamiento fue tal como se muestra a continuación, y es similar al dado a conocer en el documento WO 2009/137358 A.

1) Limpieza - BULK KLEEN® 737G, 15 g/l, 60ºC (140ºF), 5 minutos

2) Aclarado – Agua del grifo, temperatura ambiental, 30 segundos

3) Aclarado con agua desionizada, temperatura ambiental

4) Tratamiento con cromo III: paneles sumergidos a 37,78ºC (100ºF), 5 minutos (véase a continuación para detalles de tratamientos)

5) Aclarado con agua desionizada: temperatura ambiental, 30 segundos (para aplicación de sellado, se incluyen las dos etapas a continuación)

6) Sellado; pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900, dilución al 2% v/v, temperatura ambiental, 30 segundos

7) Secado: horno a 54,44ºC (130ºF), 5 minutos

Se preparó una composición de cromo III, que incluía los siguientes componentes:

Constituyente	% en peso
Ácido fluocircónico al 45%	4,27
Fluoruro de cromo (III) tetrahidratado	1,05
Bifluoruro de amonio	0,0125
Aminopropiltrietoxisilano	4,78
Agua	resto

Esta composición, que tenía una razón en peso Zr:Cr de 2,80:1, se diluyó con agua hasta el 4% de su concentración original antes de usarse para tratar paneles de aluminio, como control.

Se preparó fluocirconato de cromo III de alta pureza según el método del ejemplo 2, y se proporcionó como una disolución madre al 37,9%. Se determinó que la disolución tenía la siguiente composición en peso, basándose en cálculos estequiométricos usando $Cr_2(ZrF_6)_3$ como fórmula de compuesto: el 5,47% de Cr, el 14,42% de Zr, el 8,0% de F y Zr:Cr = 2,6:1 en peso. Se usó esta disolución madre en los siguientes ejemplos, diluida tal como se indica. En cada caso, se expusieron los paneles tratados a aerosol de sal neutra (NSS) durante 336 horas según la norma ASTM B117, luego se aclararon y se evaluaron para determinar la corrosión por picadura.

Ejemplo 5

Se preparó una dilución al 0,121% de la disolución madre de fluocirconato de cromo III de alta pureza en agua desionizada, produciendo el mismo nivel de Cr que en el control. Se ajustó esta disolución a pH = 4 usando carbonato de amonio. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control. Por tanto, la disolución de fluocirconato de cromo III de alta pureza produjo buenos resultados a la vez que evitaba la presencia de ión fluoruro extraño, tal como estaba presente en la formulación de control.

Ejemplo 6

a) Se preparó un baño de 2,21 g/l de la disolución madre de fluocirconato de cromo III de alta pureza y se añadió 1,90 g/l de aminopropiltrietoxisilano SILWET® A1100 para dar una cantidad similar de silano como en la formulación de control. Cuando se calentó hasta 37,78ºC (100ºF), esta disolución era turbia. Se añadió ácido fluocircónico (1,5 g/l) a este baño para alcanzar un pH de 4,0. Aunque no era tan turbia, se observó algo de floculación. La razón de Zr con respecto a Cr para esta disolución era de 3,86:1. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control.

b) Se preparó otro baño usando 2,21 g/l de la disolución madre de fluocirconato de cromo III de alta pureza y 0,22 g/l de H_2ZrF_6 calentado hasta 37,78ºC (100ºF), y el pH ajustado a 4,0 con carbonato de amonio. Se observó que el baño era turbio. La razón de Zr con respecto a Cr para este baño era de 3,0:1. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control.

c) Se preparó aún otro baño usando 2,21 g/l de la disolución madre de fluocirconato de cromo III de alta pureza, y se añadió SILWET® A1100 1,0 g/l, dando como resultado un pH de 4,0 a 100ºF. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control.

Ejemplo 7

Se ajustó un baño que se componía de 0,22 g/l de la disolución madre de fluocirconato de cromo III de alta pureza en agua con SILWET® A-1100 (1,0 g/l) para llevar el pH hasta 4,0. La razón de Zr:Cr resultante era de 2,6:1 en peso. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control.

Se realizó una modificación final añadiendo 0,22 g/l de H_2ZrF_6 al baño anterior para dar una razón de Zr con respecto a Cr de 3,0:1. Se añadió además SILWET® A1100 (0,7 g/l) para llevar el pH del baño a 4,0. Se prepararon paneles de aluminio 6061 y 2024 usando el protocolo de tratamiento mostrado anteriormente, con y sin la etapa de sellado de pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. Tras NSS, no se observó corrosión por picadura en los paneles tratados con fluocirconato de cromo de alta pureza o los paneles de control.

Tal como muestran los ejemplos anteriores, el fluocirconato de cromo III de alta pureza fue eficaz como único pasivante para aluminio a un pH de 4,0 y a las concentraciones sometidas a prueba, con o sin posterior sellado con pretratamiento libre de cromo E-CLPS® 1900. El experto apreciará que, según el tipo de metal que esté tratándose, pueden ajustarse la optimización de pH, la temperatura, el tiempo de exposición, la razón de Zr:Cr y/o la concentración de cromo III para proporcionar el mejor rendimiento.

Preparación y uso de composiciones de pretratamiento

Ejemplo 8

Se prepararon composiciones según la invención a dos niveles de concentración, tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de pretratamiento

	Concentrado	Baño de trabajo (Composición 1)
$Cr_2(ZrF_6)_3$	6,0%	0,063%
CELVOL® 08-125	9,0%	0,093%
GANTREZ® S97-BF	11,3%	0,117%
DIW	Resto	Resto
pH	1,5	2,8-3,0

Se comparó la composición a la concentración de baño de trabajo frente a fosfato de cromo (BULK BOND® 1407/1047) y una formulación sin cromo (E-CLPS® 2101). Se aplicaron todas las composiciones a paneles de aleación de aluminio 6063 de 7,62 cm x 30,48 cm x 0,23 cm (3” x 12” x 0,090”) (denominados “paneles de

extrusión”) mediante pulverización, usando la secuencia de etapas descrita en la tabla 2.

Tabla 2: Procesos de aplicación de aerosol para diversos pretratamientos

Proceso	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5
1	BULK KLEEN® 749	Aclarado	BULK KLEEN® 678	Aclarado	E-CLPS® 2101
2	BULK KLEEN® 749	Aclarado	BULK KLEEN® 678	Aclarado	Composición 1
3	BULK KLEEN® 749	Aclarado	Fosfato de cromo	Aclarado	Aclarado

Detalles del proceso:

- Fase 1 BULK KLEEN® 749: el 1% v/v, 57,22ºC (135ºF), 1 minuto
- Fase 2 aclarado: agua del grifo, ambiental, 30 segundos
- Fase 3 BULK KLEEN® 678: el 0,25% v/v, ambiental, 30 segundos
- Fase 3 fosfato de cromo: BULK BOND® 1047 al 0,75% v/v + BULK BOND® 1407 al 4,40%, 37,78 - 48,89ºC (100 - 120ºF), 30 segundos
- Fase 4 aclarado: DIW, ambiental, 30 segundos
- Fase 5 E-CLPS® 2101: el 1% v/v, ambiental, 60 segundos, seguido por secado en un horno a 148,89ºC (300ºF) durante 3 - 4 minutos
- Fase 5 composición 1: ambiental, 60 segundos, seguido por secado en un horno a 148,89ºC (300ºF) durante 3 - 4 minutos
- Fase 5 aclarado (proceso 3): DIW, ambiental, 30 segundos, seguido por secado en un horno a 148,89ºC (300ºF) durante 3 - 4 minutos

Los tratamientos anteriores produjeron los siguientes pesos de recubrimiento sobre los paneles pretratados:

- E-CLPS® 2101: 58,13 mg/m^2 (5,4 mg/pie^2)
- Composición 1: Cr = 3,01 mg/m^2 (0,28 mg/pie^2), Zr = 1,08 mg/m^2(0,1 mg/pie^2), Total = mg/m^2 59,20 (5,5 mg/pie^2) (basándose en la prueba de pesar-pelar-pesar)
- Fosfato de cromo: 815,90 mg/m^2 (75,8 mg/pie^2)

Entonces se pintaron los paneles pretratados con una de dos pinturas que cumplen con la especificación AAMA 2605: sistema de imprimación/acabado líquido TRINAR® de Akzo Nobel, grosor de la película = 25,4 - 38,1 µm (1,00 - 1,50 mil), dureza al lápiz = H; y sistema de polvo 8X202Q de Akzo Nobel, grosor de la película = 50,8 - 99,06 µm (2,00 - 3,90 mil), dureza al lápiz = H. Se evaluaron los paneles con respecto a las propiedades de rendimiento mostradas en las tablas 3 y 4, todas según la especificación AAMA 2605 excepto cuando se indicó.

Tabla 3: Rendimiento de pretratamientos con pintura en polvo según la especificación AAMA 2605

Prueba	E-CLPS® 2101	Composición 1	Fosfato de cromo
Adhesión en seco	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a ácido muriático	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a limpiador de ventanas	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa	Pasa

[1]Aerosol de sal de ácido acético, 1000 horas	Pasa	Pasa	No pasa
[2]Aerosol de sal neutra, 4000 horas	Rayado = 10	Rayado = 10	Rayado = 10
	Campo = 10	Campo = 10	Campo = 10
Humedad, 4000 horas	10	10	10
[1]Según las especificaciones de Qualicoat, 9ª edición, efectiva en enero de 2000 [2]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654			

La especificación de Qualicoat para aerosol de sal de ácido acético de 1000 horas requiere que la infiltración del rayado no supere 16 mm^2 a lo largo de una longitud de rayado de 10 cm y que la longitud de cualquier infiltración individual no supere 4 mm. Un rayado de 10 indica corrimiento medio de 0 mm del rayado. Un valor de 10 en el "campo" (área no rayada) indica el % de área 0 de formación de ampollas o pérdida de pintura en el campo. Los paneles de humedad no están rayados, y todo el panel se considera que está en el campo.

Tabla 4: Rendimiento de pretratamientos con pintura líquida según las especificaciones AAMA 2605

Prueba	E-CLPS® 2101	Composición 1	Fosfato de cromo
Adhesión en seco	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a ácido muriático	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a limpiador de ventanas	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa	Pasa
[1]Aerosol de sal de ácido acético, 1000 horas	Pasa	Pasa	Pasa
[2]Aerosol de sal neutra, 4000 horas	Rayado = 10	Rayado = 10	Rayado = 10
	Campo = 10	Campo = 10	Campo = 10
Humedad, 4000 horas	10	10	10
[1]Según las especificaciones de Qualicoat, 9ª edición, efectiva en enero de 2000 [2]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654			

La inspección de los paneles reveló que el fosfato de cromo con pintura en polvo no pasó claramente, con un área de infiltración total de > 16 mm^2. Los paneles tratados con E-CLPS® 2101 con pintura en polvo tuvieron pequeñas infiltraciones, pero aún así pasaron la especificación de Qualicoat. La composición 1 con pintura en polvo no tenía prácticamente infiltraciones. Las tres composiciones de pretratamiento con pintura líquida pasaron la especificación de Qualicoat sin prácticamente infiltraciones.

También se evaluaron los paneles sin pintar tras un tratamiento de aerosol de sal neutra de 336 horas según la norma ASTM B 117, usando un panel no tratado como control. Se evaluaron los paneles cualitativamente mediante inspección visual basándose en la uniformidad del aspecto y la cantidad de corrosión, y se clasificaron tal como sigue (de mejor a peor): Composición 1 ≈ Fosfato de cromo > E-CLPS® 2101 > sin pretratamiento (corrosión presente).

Ejemplo 9

Se preparó una muestra nueva de baño de trabajo a partir de concentrado tal como se describió en el ejemplo 8, y tenía un pH de 2,8. Se trató una porción del baño de trabajo nuevo para simular un baño de trabajo envejecido, es decir, uno que se había usado durante un periodo de tiempo para recubrir paneles. Se preparó el baño de trabajo envejecido simulado disolviendo una cantidad suficiente de escama de aluminio en el baño de trabajo nuevo para proporcionar 40 ppm de aluminio disuelto, y luego se restableció el pH a 2,8 añadiendo concentrado antes de la aplicación. Las concentraciones de metales en los baños fueron tal como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5: Composición del baño

Constituyente	Baño nuevo	Baño envejecido
Cr (ppm)	90	166
Zr (ppm)	240	481
F (ppm)	300	591
Al (ppm)	0	40

Se aplicaron las composiciones de baño nuevo y envejecido simulado a paneles de extrusión mediante un proceso de inmersión, usando la siguiente secuencia de etapas: BULK KLEEN® 749 (el 1% v/v, 57,22ºC (135ºF), 2 minutos); aclarado (ambiental, 1 minuto); BULK KLEEN® 678 (el 0,05% v/v, ambiental, 1 minuto); aclarado (DIW, ambiental, 1 minuto); pretratamiento con la composición de baño (ambiental, pH = 2,8 - 3,0, 2 minutos); secado (horno a 65,56ºC (150ºF), 5 minutos). Los pesos de los recubrimientos de metal de los paneles pretratados resultantes fueron tal como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6: Pesos de recubrimientos de pretratamiento

	Cr $mg/m^2/(mg/pie^2)$	Zr $mg/m^2/(mg/pie^2)$	Total $mg/m^2/(mg/pie^2)$ basándose en la prueba de pesar-pelar-pesar
Baño nuevo	4,74/(0,44)	3,23/(0,3)	93,65/(8,7)
Baño envejecido	8,40/(0,78)	5,38/(0,5)	168,99/(15,7)

Entonces se pintaron los paneles pretratados con una de dos pinturas: sistema de imprimación/acabado líquido TRINAR® (que cumple con la especificación AAMA 2605) de Akzo Nobel, y pintura líquida A201 Alenco Poly 3500 de Valspar (que cumple con la especificación AAMA 2603). Se evaluaron los paneles con respecto a las propiedades de rendimiento mostradas en las tablas 7 y 8, todas según las especificaciones AAMA 2603 y 2605 respectivamente, excepto cuando se indicó.

Tabla 7: Pretratamientos nuevos y envejecidos, pintura líquida según la especificación AAMA 2603

Prueba	[2]Pretratamiento nuevo	[3]Pretratamiento envejecido
Adhesión en seco	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa
[1]Aerosol de sal neutra, 1500 horas	Rayado =10, Campo = 10	Rayado =10, Campo = 10
Humedad, 1500 horas	10	10

[1]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654
[2]grosor de la película = 21,59 - 53,34 µm (0,85 - 2,10 mil), dureza al lápiz = 2H
[3]grosor de la película = 25,4 - 44,45 µm (1,00-1,75 mil), dureza al lápiz = 2H

Los paneles de humedad y aerosol de sal neutra de 1500 horas tuvieron una clasificación de 10 según la norma ASTM D-1654 tal como se describió anteriormente, es decir, cero corrimiento del rayado y cero formación de ampollas o pérdida de pintura en el campo.

Tabla 8: Pretratamiento nuevo y envejecido, pintura líquida según la especificación AAMA 2605

Prueba	[3]Pretratamiento nuevo	[4]Pretratamiento envejecido
Adhesión en seco	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa

[1]Aerosol de sal de ácido acético, 1000 horas	Pasa	Pasa
[2]Aerosol de sal neutra, 4000 horas	Rayado = 10	Rayado = 10
	Campo = 10	Campo = 10
Humedad, 4000 horas	10	10
[1]Según las especificaciones de Qualicoat, 9ª edición, efectiva en enero de 2000 [2]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654 [3]grosor de la película = 25,4 - 36,83 µm (1,00 - 1,45 mil), dureza al lápiz = 2H [4]grosor de la película = 25,4 - 36,83 µm (1,00 - 1,45 mil), dureza al lápiz = 2H		

Los paneles de aerosol de sal de ácido acético de 1000 horas pasaron la especificación de Qualicoat sin infiltraciones.

Ejemplo 10

Se preparó una segunda composición según la invención tanto como concentrado como a concentración de baño de trabajo, tal como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9: Composiciones de pretratamiento

	Concentrado	Baño de trabajo (composición 2)
$Cr_2(ZrF_6)_3$	4,3%	0,045%
CELVOL® 08-125	9,0%	0,093%
GANTREZ® S97-BF	11,3%	0,117%
DIW	Resto	Resto
pH	1,6	2,8-3,2

Se evaluó la composición 2 nueva junto con versión envejecida, preparada tal como sigue. Se procesó un número suficiente de paneles de extrusión a través de la composición 2 para dar una producción total de 9,29 m^2(100 $pies^2$) de área de superficie de panel por galón de volumen de baño. Durante el proceso de envejecimiento, se monitorizó el pH del baño y se reabasteció con el concentrado a intervalos regulares. Cuando se habían alcanzado 2,04 m^2/l (100 $pies^2$/galón) de producción, se pretrató un conjunto de paneles de extrusión para pintura y pruebas posteriores. El contenido de metal de las composiciones nuevas y envejecidas se muestra en la tabla 10.

Tabla 10: Composición de baño

Constituyente	Baño nuevo	Tras envejecimiento
Cr (ppm)	65	247
Zr (ppm)	173	512
F (ppm)	216	1186
Al (ppm)	0	92

Se aplicaron las composiciones nuevas y envejecidas a paneles de extrusión de 7,62 cm x 30,48 cm x 0,23 cm (3” x 12” x 0,090”) mediante un proceso de inmersión tal como sigue: BULK KLEEN® 749 (el 1% v/v, 57,22ºC (135ºF), 2 minutos), aclarado (ambiental, 1 minuto), BULK KLEEN® 678 (el 0,05% v/v, ambiental, 1 minuto), aclarado (agua DI, ambiental, 1 minuto), pretratamiento (pH = 2,8 - 3,2, ambiental, 2 minutos), secado (horno a 150º, 5 minutos). Los paneles pretratados resultantes tenían pesos de recubrimiento de metal tal como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11: Pesos de recubrimiento de pretratamiento

	Cr mg/m^2/(mg/pie^2)	Zr mg/m^2/(mg/pie^2)	Total mg/m^2/(mg/ft^2) (Basándose en la prueba de pesar-pelar-pesar)
Baño nuevo	9,04/(0,84)	6,46/(0,6)	180,83/(16,8)
Baño envejecido	18,51/(1,72)	11,84/(1,1)	371,35/(34,5)

Entonces se pintaron los paneles pretratados con una de dos pinturas: sistema de imprimación/acabado líquido TRINAR® (que cumple con la especificación AAMA 2605) de Akzo Nobel, y pintura líquida A201 Alenco Poly 3500 de Valspar (que cumple con la especificación AAMA 2603). Se evaluaron los paneles con respecto a las propiedades de rendimiento mostradas en las tablas 12 y 13, todas según las especificaciones AAMA 2603 y 2605 respectivamente, excepto cuando se indicó.

Tabla 12: Pretratamiento nuevo y envejecido, pintura líquida según la especificación AAMA 2603

Prueba	[2]Baño nuevo	[3]Baño envejecido
Adhesión en seco	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa
[1]Aerosol de sal neutra, 1500 horas	Rayado = 10	Rayado = 10
	Campo = 10	Campo = 10
Humedad, 1500 horas	10	10
[1]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654 [2]grosor de la película = 25,4 - 38,1 µm (1,00 - 1,50 mil), dureza al lápiz = 2H [3]grosor de la película = 35,56 µm (1,40 mil), dureza al lápiz = 2H		

Los paneles de humedad y aerosol de sal neutra de 1500 horas tuvieron una clasificación de 10 según la norma ASTM D-1654 tal como se describió anteriormente, es decir, cero corrimiento del rayado y cero formación de ampollas o pérdida de pintura.

Tabla 13: Pretratamiento nuevo y envejecido, pintura líquida según la especificación AAMA 2605

Prueba	[3]Baño nuevo	[4]Baño envejecido
Adhesión en seco	Pasa	Pasa
Adhesión en húmedo	Pasa	Pasa
Adhesión en agua hirviendo	Pasa	Pasa
Resistencia a detergentes	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto	Pasa	Pasa
[1]Aerosol de sal de ácido acético, 1000 horas	Pasa	Pasa
[2]Aerosol de sal neutra, 4000 horas	Pendiente	Pendiente
Humedad, 4000 horas	Pendiente	Pendiente
[1]Según las especificaciones de Qualicoat, 9ª edición, efectiva en enero de 2000 [2]Condiciones de aerosol de sal según la norma B117, evaluación de paneles según la norma ASTM-D1654 [3]grosor de la película = 25,4- 60,96 µm (1,00 - 2,40 mil), dureza al lápiz = 2H [4]grosor de la película = 39,37 µm (1,55 mil), dureza al lápiz = 2H		

Los paneles de aerosol de sal de ácido acético de 1000 horas pasaron la especificación de Qualicoat sin infiltraciones.

Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que la invención se limite a los detalles mostrados. Más bien, pueden realizarse diversas modificaciones en los detalles dentro del alcance e intervalo de las reivindicaciones y sin apartarse de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una disolución acuosa de $Cr_2(GF_6)_3$, en el que G es un elemento del grupo IV-B, que comprende añadir peróxido de hidrógeno a una mezcla que comprende agua y un compuesto de cromo VI en presencia de al menos un ácido según la fórmula H_2GF_6, en la que G es un elemento del grupo IV-B, en el que la composición acuosa contiene menos de 500 ppm de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo, y uno o más iones contaminantes, en el que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, en el que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$ y en el que la composición acuosa da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de cromo VI comprende ácido crómico.

3. Método según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que G es circonio.

4. Método según la reivindicación 3, en el que la composición acuosa tiene una razón en peso de Zr:Cr en el intervalo de desde 2,4:1 hasta 3,0:1.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla comprende ácido crómico parcialmente reducido.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el al menos un ácido está presente en la mezcla antes de la etapa de adición del peróxido de hidrógeno.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición acuosa está esencialmente libre de sólidos suspendidos o precipitados.

8. Composición acuosa que comprende $Cr_2(GF_6)_3$ disuelto, en la que G es un elemento del grupo IV-B, y que contiene menos de 500 ppm de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo y que da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida, en la que la composición contiene uno o más iones contaminantes, y en la que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, en la que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que G es circonio.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que la composición acuosa tiene una razón en peso de Zr:Cr en el intervalo de desde 2,4:1 hasta 3,0:1.

11. Composición según la reivindicación 8, en la que G es titanio.

12. Método de tratamiento de una superficie de metal, que comprende poner en contacto la superficie de metal con una composición acuosa que comprende $Cr_2(GF_6)_3$ disuelto, en el que G es un elemento del grupo IV-B, y que contiene menos de 500 ppm en total de iones de metal alcalino y menos de 200 ppm de iones haluro, en relación con cromo, y que da negativo para cromo VI usando s-difenilcarbazida, en el que la composición acuosa contiene uno o más iones contaminantes, y en el que la cantidad total de dichos uno o más iones contaminantes está presente a menos de 1000 ppm en relación con cromo, y en el que dichos uno o más iones contaminantes son iones que no son iones de una sal con la fórmula canónica de $Cr_2(GF_6)_3$.

13. Método según la reivindicación 12, en el que G es circonio.

14. Método según la reivindicación 13, en el que la composición acuosa tiene una razón en peso de Zr:Cr en el intervalo de desde 2,4:1 hasta 3,0:1.

15. Método según la reivindicación 14, en el que G es titanio.

16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la superficie de metal es Al, Zn o una aleación de cualquiera de estos.

17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, que comprende además secar la composición en su lugar sobre la superficie de metal sin una etapa de aclarado intermedia.