

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 165**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/80** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C23C 22/73** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2016 PCT/EP2016/062351**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16193291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2016 E 16727440 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3303486**

54 Título: **Composición de tratamiento de superficie**

30 Prioridad:

**03.06.2015 EP 15170398**

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

**22.10.2019**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**

**Erasmusstraße 20**

**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, AGNES y**

**TAYLOR, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 728 165 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**

Composición de tratamiento de superficie

**Campo de la Invención**

5 La presente invención se refiere al uso de una composición acuosa ácida como tratamiento posterior de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio, tales como metales de acero o superficies de aluminio, un procedimiento para el tratamiento posterior de superficies de sustrato con la composición antes del posterior recubrimiento por electrodeposición de las superficies.

10 El procedimiento es en particular adecuado para aumentar la resistencia a la corrosión de dichas superficies a base de metal antes de las aplicaciones de recubrimiento por electrodeposición usadas en la industria de productos de línea blanca. El procedimiento también aumenta la resistencia a detergentes y productos químicos de las superficies tratadas.

**Antecedentes de la invención**

Diversos procedimientos para el tratamiento de superficies a base de metales, en particular superficies de aluminio, son conocidos en la técnica.

15 El documento WO 03/040437 A1 se refiere a una composición para el tratamiento posterior de aluminio anodizado y aleaciones de aluminio para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión, abrasión y unión por adhesión del aluminio anodizado y sus aleaciones. La composición comprende una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 4,5 que contiene cantidades eficaces de sales de cromo trivalente (sal de sulfato), hexafluorozirconatos de metales alcalinos, un fluorocompuesto de metales alcalinos, por ejemplo, fluoroboratos y/o fluorosilicatos, y cantidades eficaces de tensioactivos y espesantes solubles en agua.

20 El documento WO 2011/106304 A1 divulga un procedimiento pasivar una capa de aluminio depositada por vapor sobre un sustrato, incluyendo proporcionar un sustrato que comprende aluminio depositado por vapor sobre una superficie del mismo; tratar la superficie del sustrato con una composición acuosa sustancialmente libre de cromo que comprende un hexafluorozirconato.

25 El documento US 5.391.239 A divulga recubrimientos de conversión que se pueden formar sobre sustratos de aluminio poniendo en contacto los sustratos con una composición líquida acuosa que contiene una actividad apropiada de ion fluoruro libre y concentraciones de sodio y potasio disueltos, si se desea un contenido de potasio en el recubrimiento como es habitual. Los líquidos acuosos también contienen preferentemente compuestos orgánicos de fosfato y polihidroxi y pueden contener tensioactivos si se desea un efecto limpiador.

30 El documento JP 2006-316 334 A divulga un líquido acuoso de conversión química para el tratamiento de superficies de aleación de aluminio. La solución comprende 10-2000 mg/l de  $\text{Cr}^{3+}$  como trifluoruro de cromo trihidrato y/o nitrato de cromo nonahidrato y 10-2000 mg/l de  $\text{Zr}^{4+}$  como hexafluorozirconato de amonio, hexafluorozirconato, hexafluorozirconato de potasio y/o hexafluorozirconato de sodio. La solución está libre de iones de sulfato, cloruro, magnesio, níquel y/o zinc añadidos. El pH está en el intervalo de 1,5-6,0. Se lleva a cabo una etapa de desengrasado alcalino antes del tratamiento de conversión. La solución de conversión se puede rociar sobre el sustrato de aleación de aluminio.

40 El documento US 5 759 244 A está relacionado con recubrimientos de conversión sobre superficies de metal, tal como aluminio, magnesio o acero. El documento divulga un procedimiento de múltiples etapas que incluye una activación de la superficie, por ejemplo, mediante limpieza, seguida de una etapa de pretratamiento, preferentemente con circonio y fluoruro, en particular, hexafluorozirconato.

Cuando se trata una superficie a base de metal, en particular una superficie de metales ferrosos, con uno de los procedimientos mencionados anteriormente, la resistencia a la corrosión no es suficiente. En particular, cuando la superficie se trata con las soluciones mencionadas anteriormente antes de la aplicación de un recubrimiento por electrodeposición, el aspecto y la durabilidad del recubrimiento por electrodeposición no son satisfactorios.

**Objetivo de la presente invención**

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición y un procedimiento que mejoren la corrosión, la resistencia a los detergentes y productos químicos de las superficies de sustrato a base de metal, el aspecto y las propiedades de unión por adhesión a las capas formadas posteriormente, como las capas de recubrimiento por electrodeposición, evitando las desventajas de la técnica anterior.

**Sumario de la invención**

50 Este objetivo se resuelve mediante el uso de una composición acuosa ácida y un procedimiento que aplica dicha composición acuosa ácida para el tratamiento de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio.

El procedimiento para el tratamiento de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio comprende las siguientes etapas:

- i. proporcionar un sustrato que comprende la superficie a base de metal pretratada con zirconio;
- ii. tratar la superficie con la composición acuosa ácida anterior que comprende

- 5 a. iones de cromo trivalente;
- b. iones de hexafluorozirconato;

y se caracteriza por que la fuente de iones de cromo trivalente es una sal de nitrato de cromo trivalente.

El uso de una composición acuosa ácida que comprende

- 10 a. iones de cromo trivalente;
- b. iones de hexafluorozirconato;

caracterizado por que la fuente de iones de cromo trivalente es una sal de nitrato de cromo trivalente, como el postratamiento de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio para el posterior recubrimiento por electrodeposición de las superficies tratadas.

15 Para obtener dichas superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio, las superficies de sustrato a base de metal se tratan con una composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo que comprende iones de hexafluorozirconato. Una composición sustancialmente libre de cromo en el sentido de la presente invención significa que la composición no contiene una fuente de iones de cromo, y está específicamente libre de fuentes añadidas de iones de cromo trivalente y hexavalente.

20 El procedimiento y el uso de acuerdo con la invención potencian significativamente el rendimiento en vista de la cobertura del recubrimiento por electrodeposición y la uniformidad del recubrimiento por electrodeposición (recubrimiento por electrodeposición de polímero). También se mejora el rendimiento de resistencia a los detergentes de la pintura.

25 Asimismo, se mejora la corrosión, la resistencia a los detergentes y productos químicos de las superficies a base de metal, el aspecto y las propiedades de unión por adhesión a las capas formadas posteriormente, como las capas de recubrimiento por electrodeposición.

### Descripción detallada de la invención

30 Las partes típicas manipuladas de acuerdo con la presente invención son superficies de sustrato a base de metal pretratadas con circonio, por ejemplo, ferrosas o de aluminio, usadas en la industria de productos de línea blanca. En particular, las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio son superficies de acero. A menudo, dichas superficies se tratan con la composición y el procedimiento, respectivamente, de acuerdo con la presente invención y posteriormente se recubren por electrodeposición para su uso final. Este recubrimiento requiere un tratamiento cuidadoso para proporcionar un aspecto blanco resistente a la corrosión, ópticamente impecable y sin defectos.

35 Los recubrimientos por electrodeposición son bien conocidos en la técnica y se aplican a gran escala industrial en la fabricación de productos de línea blanca. Los recubrimientos por electrodeposición proporcionan el aspecto típico de estos productos. El recubrimiento por electrodeposición se realiza normalmente por deposición electrolítica de recubrimientos a base de acrílico sobre la superficie de sustrato. El pretratamiento adecuado de la superficie que se va a recubrir es esencial para obtener una superficie recubierta por electrodeposición duradera que tenga una distribución homogénea de espesores del recubrimiento por electrodeposición.

40 El procedimiento de acuerdo con la presente invención es además adecuado para el tratamiento de sujetadores tales como pernos, tornillos, tuercas, elementos de sujeción de otros tipos como bisagras, conectores, sujetadores de tipo gancho y similares, y todo tipo de herrajes, elementos fijos y accesorios, incluyendo herrajes y accesorios para puertas, armarios, cocinas, comerciales, industriales y agrícolas. En algunas aplicaciones, las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio también pueden ser el sustrato que tiene una superficie de aluminio o aleación de aluminio.

45 Además de lo anterior, antes de cualquiera de las etapas del procedimiento divulgadas con respecto a cualquiera de los modos de realización, los sustratos se pueden limpiar mediante diversos procedimientos conocidos. Por ejemplo, los sustratos se pueden desengrasar, lavar, secar, decapar, etc. El decapado se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de decapado bien conocido, tal como usando ácidos minerales inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, ya sea individualmente o como mezclas.

De forma alternativa o además, la limpieza se puede realizar con una solución limpiadora alcalina antes del tratamiento

de las superficies de sustrato a base de metal para obtener las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio que típicamente contienen aproximadamente un 1 a un 5 % en peso de una sal de hidróxido, por ejemplo hidróxido de potasio. Dicha solución de limpieza alcalina es en particular adecuada para eliminar residuos de aceite del tratamiento de acuñación anterior (etapa i0 de acuerdo con la presente invención).

- 5 La composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo para el tratamiento de superficies de sustrato a base de metal para obtener las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio típicamente tiene un pH de entre 2,0 y 5,50 y más preferentemente entre 4,0 y 5,0.

10 La fuente de iones hexafluorozirconato se puede proporcionar en forma ácida ( $H_2ZrF_6$ ) o como una sal, en la que la parte de catión de la sal de hexafluorozirconato puede ser, por ejemplo, uno o más de ion de amonio, un ion de amonio cuaternario, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal de transición.

15 Por tanto, el hexafluorozirconato en la composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo está en forma de uno o una mezcla de cualquiera de dos o más de ácido hexafluorozircónico, hexafluorozirconato de amonio, un hexafluorozirconato de amonio cuaternario, un hexafluorocirconato de un metal alcalino, un hexafluorozirconato de un metal alcalinotérreo o un hexafluorozirconato de un metal de transición. Por conveniencia, en el presente documento se hace referencia al hexafluorozirconato simplemente como fuente de iones de hexafluorozirconato, y se considera que esto incluye la forma ácida así como cualquiera de las formas de sal, a menos que se identifique específicamente de otro modo la forma ácida o como una o más formas de sal específicas.

20 La cantidad de iones de hexafluorozirconato puede variar entre 10 y 10000 ppm, más preferentemente entre 100 y 5000 ppm e incluso más preferentemente entre 200 y 1000 ppm. La unidad ppm en el sentido de la presente invención significa miligramos por litro, es decir, 1 ppm corresponde a 1 mg/l de iones de hexafluorozirconato en la composición acuosa. Típicamente, a este etapa le sigue un enjuague con agua, normalmente agua desmineralizada.

En un modo de realización, el procedimiento para el tratamiento de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio de acuerdo con la presente invención comprende, por lo tanto, las siguientes etapas:

- i. proporcionar dichas superficies de sustrato;
- 25 i0. opcionalmente, tratar las superficies de sustrato a base de metal con una solución alcalina acuosa; opcionalmente seguido de enjuague en agua;
- i1. tratar las superficies de sustrato a base de metal con una composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo que comprende iones de hexafluorozirconato para obtener las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio; opcionalmente seguido de enjuague en agua;
- 30 ii. tratar las superficies con la composición acuosa ácida que comprende
- a. iones de cromo trivalente;
- b. iones de hexafluorozirconato;

y se caracteriza por que la fuente de iones de cromo trivalente es una sal de nitrato de cromo trivalente.

En un modo de realización preferente, la etapa i0 no es opcionalmente, significa que la etapa i0 también se aplica.

- 35 La composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención aplicada en la etapa ii. típicamente tiene un pH entre 2,5 y 5,0, preferentemente entre 2,5 y 5,0, y aún más preferente entre 3,0 y 3,5.

40 La fuente de iones de cromo trivalente es una sal de nitrato de cromo trivalente. Las sales de nitrato de cromo comprenden cromo, nitrato y cantidades variables de agua. El más común es el sólido hidratado violeta oscuro, por ejemplo, un nitrato de cromo trivalente noahidratado como  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , pero también se conoce una forma verde anhidra,  $Cr(NO_3)_3$ . Estas fuentes son, por ejemplo, adecuadas para proporcionar iones de cromo trivalente para la composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención. La cantidad de iones de cromo trivalente en la solución acuosa ácida puede variar entre 10 y 5000 ppm, más preferentemente entre 100 y 1000 ppm y aún más preferentemente entre 200 y 500 ppm. La unidad de ppm en el sentido de la presente invención significa miligramos por litro, es decir, 1 ppm corresponde a 1 mg/l de iones de cromo trivalente en la solución acuosa ácida.

45 Se descubrió de manera sorprendente que solo cuando se usa una sal de nitrato de cromo trivalente como fuente de iones de cromo trivalente, se puede lograr una pasivación óptima de la superficie de sustrato a base de metal pretratada con zirconio, que proporciona la alta resistencia a la corrosión, un aspecto de la superficie brillante e impecable y buena adherencia del recubrimiento por electrodeposición aplicado posteriormente. Cuando se aplican sales de cromo trivalente a base de sulfato o cloruro, el aspecto de la superficie no es satisfactorio y el recubrimiento por electrodeposición aplicado posteriormente no se distribuye de forma homogénea sobre la superficie de sustrato.

50 Asimismo, se observa deslaminación del recubrimiento por electrodeposición después de las pruebas de corrosión. Esto se ilustra con más detalle en los ejemplos a continuación.

- En general, la aplicación de la composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención da como resultado la disolución parcial de la superficie de sustrato a base de metal pretratada con zirconio, en particular la superficie de sustrato a base de metal ferroso o la superficie de sustrato a base de acero. La superficie se convierte a continuación en un óxido hidratado, que se une firmemente a la superficie de sustrato a base de metal y proporciona una excelente capa de base para aplicaciones posteriores como el recubrimiento por electrodeposición. Por ejemplo, cuando la superficie de sustrato a base de metal pretratada con zirconio es una superficie de metal ferroso pretratada con zirconio, como una superficie de acero pretratada con zirconio, se forma una especie de óxido/fluoruro de hierro-cromo-circonio pretratada con zirconio firmemente unida a la superficie de sustrato de acero pretratada con zirconio a partir de la composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención.
- La composición acuosa ácida de acuerdo con la invención está preferentemente libre de iones de sulfato e iones de cloruro añadidos. Asimismo, la composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención está preferentemente libre de iones de magnesio añadidos, iones de níquel e iones de zinc.
- La composición acuosa ácida se puede aplicar al sustrato por cualquier procedimiento apropiado, incluyendo, por ejemplo, pulverización, inmersión rápida, inmersión prolongada, tratamiento en barril a granel, cepillado, escurrido o cualquier otro procedimiento adecuado para aplicar un líquido acuoso a un sustrato sólido.
- El tiempo de tratamiento en la etapa ii. de la presente invención puede variar. El experto en la materia seleccionará el mejor tiempo de tratamiento mediante experimentos de rutina. Típicamente, el tiempo de tratamiento varía entre 10 segundos y 10 minutos, más preferentemente entre 20 segundos y tres minutos y aún más preferentemente entre 30 segundos y 90 segundos.
- La temperatura de la solución acuosa ácida aplicada en el procedimiento, por ejemplo, mediante pulverización, de acuerdo con la presente invención puede variar. A menudo, es suficiente trabajar a temperaturas ambiente de entre 20 °C y 25 °C. Sin embargo, también son posibles temperaturas más altas, por ejemplo, son adecuadas temperaturas de hasta 40 °C, 60 °C o 70 °C.
- La fuente de iones hexafluorozirconato aplicada en la etapa ii. de la presente invención se puede proporcionar en forma ácida ( $H_2ZrF_6$ ) o como una sal, en la que la parte de catión de la sal de hexafluorozirconato puede ser, por ejemplo, uno o más de ion de amonio, un ion de amonio cuaternario, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo o un ion de metal de transición. Por tanto, el hexafluorozirconato en la composición acuosa ácida está en forma de uno o una mezcla de cualquiera de dos o más de ácido hexafluorozircónico, hexafluorozirconato de amonio, un hexafluorozirconato de amonio cuaternario, un hexafluorocirconato de un metal alcalino, un hexafluorozirconato de un metal alcalinotérreo o un hexafluorozirconato de un metal de transición. Por conveniencia, en el presente documento se hace referencia al hexafluorozirconato simplemente como fuente de iones de hexafluorozirconato, y se considera que esto incluye la forma ácida así como cualquiera de las formas de sal, a menos que se identifique específicamente de otro modo la forma ácida o como una o más formas de sal específicas. La cantidad de iones de hexafluorozirconato puede variar entre 10 y 10000 ppm, más preferentemente entre 100 y 5000 ppm e incluso más preferentemente entre 200 y 1000 ppm. La unidad ppm en el sentido de la presente invención significa miligramos por litro, es decir, 1 ppm corresponde a 1 mg/l de iones de hexafluorozirconato en la solución acuosa.
- Después de esto, se recomienda enjuagar las superficies de sustrato a base de metal tratadas con agua, siendo en particular preferente el agua DI desionizada. Sin un enjuague suficiente, los residuos de la composición acuosa ácida pueden permanecer en la superficie, lo que afecta negativamente al tratamiento adicional, por ejemplo, aplicación de un recubrimiento por electrodeposición.

### Ejemplos

- Los siguientes ejemplos ilustran los beneficios de la composición acuosa ácida y el procedimiento de acuerdo con la presente invención.
- Los sustratos para estas pruebas usadas fueron paneles de acero de 4" x 12" (10,24 cm x 30,48 cm).

Tabla 1 - Ciclo de procedimiento de acuerdo con los ejemplos

Etapa	Sustrato de acero (panel)	Tiempo de contacto (s)
Limpiar (etapa i0,)	5 % en peso de KOH (acuoso), 55 °C	80
Enjuagar	Agua DI	40
Etapa i1.	pH = 4,5-4,8, 20 °C Solución A (a continuación)	90
Enjuagar	Agua DI	2 - 5

## ES 2 728 165 T3

Etapa ii.	Composición acuosa ácida de acuerdo con la invención Solución B (a continuación)/Soluciones C y D (ambas comparativas)	25
Enjuagar	Agua DI	55
Secar	Panel seco a 100 °C	15 minutos

Solución A (etapa i1.) - Composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo trivalente, usada en todos los ejemplos 1 a 3.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 5,0 g/l en agua

5 Ejemplo 1: Solución B (etapa ii.) - Composición acuosa ácida de acuerdo con la presente invención

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 5,0 g/l en agua

Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O 3,5 g/l en agua (8,75 mmol/l de iones de Cr(III))

Ejemplo 2: Solución C (etapa ii.) - Cloruro de cromo trivalente (comparativo)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 5,0 g/l en agua

10 CrCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O 2,3 g/l en agua (8,75 mmol/l de iones de Cr(III))

Ejemplo 3: Solución D (etapa ii.) - Sulfato de cromo trivalente (comparativo)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 5,0 g/l en agua

Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O 3,5 g/l en agua (8,75 mmol/l de iones de Cr(III))

15 Después de que los sustratos se trataron en las soluciones anteriores de acuerdo con la tabla 1, se pintaron posteriormente con un recubrimiento orgánico comercial de base acrílica (recubrimiento por electrodeposición como se usa en la industria de productos de línea blanca). Las resistencias a la corrosión y a la inmersión prolongada en detergente se sometieron a prueba usando, respectivamente, ASTM B117 (versión 11 2011) y ASTM D 2248 (versión 01a 2007). A menos que se indique de otro modo, las condiciones experimentales fueron de acuerdo con las recomendaciones de las especificaciones de ASTM. Para ASTM D2248, se seleccionó la solución de detergente de acuerdo con el número 7,2.

20 Antes de la prueba, los paneles pintados se rayaron según ASTM 1654 (versión -05 2005). La puntuación de fallo de rayado se midió de acuerdo con el apartado 7. y la tabla 1 de D1654-05.

Tabla 2: Medición: ASTM D1654-05 - Resistencia a la inmersión prolongada en detergente (D2248-01a) - 100 h a 74 °C

	Fuga en la superficie media (tabla 1 de D1654-05)	Puntuación de acuerdo con ASTM D 1654-05
Ejemplo 1	0-1,5	10-7
Ejemplo 2	1,5-3	7-6
Ejemplo 3	4-10	5-4

25 Tabla 3: Medición: ASTM D1654-05 - Resistencia a la pulverización de sal neutra - 1000 h en armario (ASTM B117-11)

	Fuga en la superficie media (tabla 1 de D1654-05)	Puntuación de acuerdo con ASTM D 1654-05
Ejemplo 1	0-2	10-7
Ejemplo 2	0-2	10-7
Ejemplo 3	3-5	6-5

Tabla 4: Cobertura por recubrimiento por electrodeposición

	Uniformidad del espesor*, $\Delta$ ( $\mu\text{m}$ )
Ejemplo 1	2-3
Ejemplo 2	7-8

\* diferencia máxima del espesor del recubrimiento por electrodeposición en una parte en diversas localizaciones. Como se muestra en los ejemplos anteriores, cuando se usa una sal de nitrato de cromo trivalente como fuente de iones de cromo trivalente (ejemplo 1), se podían obtener una resistencia a la inmersión prolongada en detergente y una protección contra la corrosión superiores en comparación con los ejemplos comparativos (ejemplos 2 y 3). La tabla 2 muestra la resistencia a la inmersión prolongada en detergente después de 100 horas a 74 °C. Como resulta evidente, el ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención tiene la pérdida de adherencia más baja y la puntuación más alta de acuerdo con ASTM D 1654-05 en comparación con los ejemplos comparativos 2 y 3.

Además, la resistencia a la corrosión medida por la prueba de pulverización de sal neutra (tabla 3) fue la mejor de acuerdo con la puntuación de acuerdo con ASTM D 1654-05 (columna derecha) para el ejemplo 1 en comparación con los ejemplos comparativos 2 y 3. El ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención mostró adicionalmente la menor pérdida de adherencia (tabla 2).

La tabla 4 establece que la uniformidad del espesor del recubrimiento por electrodeposición cuando se aplicó a una superficie tratada con el procedimiento de acuerdo con la presente invención (ejemplo 1) fue muy homogénea cuando se comparó con los ejemplos comparativos 2 y 3.

Si bien los principios de la invención se han explicado en relación con determinados modos de realización particulares, y se proporcionan con fines ilustrativos, debe entenderse que diversas modificaciones de los mismos serán evidentes para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención divulgada en el presente documento pretende cubrir dichas modificaciones en la medida en que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El alcance de la invención está limitado solo por el alcance de las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una composición acuosa ácida como tratamiento posterior de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio para el posterior recubrimiento por electrodeposición de las superficies tratadas, comprendiendo la composición
  - 5 a. iones de cromo trivalente;
  - b. iones de hexafluorozirconato;
 en la que la fuente de iones de cromo trivalente es una sal de nitrato de cromo trivalente.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de iones de cromo trivalente varía entre 10 y 5000 mg/l.
- 10 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio se obtienen pretratando con una composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo que comprende iones de hexafluorozirconato.
4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la sal de cromo trivalente nitrato es  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  o  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .
- 15 5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de iones de hexafluorozirconato varía independientemente entre 10 y 10000 mg/l.
6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de iones de hexafluorozirconato se selecciona independientemente de ácido hexafluorozircónico, hexafluorozirconato de amonio, un hexafluorozirconato de un metal alcalino, un hexafluorozirconato de un metal alcalinotérreo y un
  - 20 hexafluorozirconato de un metal de transición.
7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el valor del pH varía entre 2,0 y 5,5.
8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición está libre de iones de sulfato e iones de cloruro añadidos.
9. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición está libre de iones
  - 25 de magnesio, iones de níquel e iones de zinc añadidos.
10. Un procedimiento para el tratamiento posterior de superficies de sustrato a base de metal pretratadas con circonio, que comprende
  - i. proporcionar dicho sustrato;
  - ii. tratar las superficies de sustrato con la composición acuosa ácida de acuerdo con cualquiera de las
    - 30 reivindicaciones anteriores 1-9.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio son superficies de sustrato de acero pretratadas con zirconio o superficies de sustrato de aluminio pretratadas con zirconio o superficies de sustrato de aleación de aluminio pretratadas con zirconio.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que el tratamiento de acuerdo con la etapa ii. es mediante pulverización de la composición acuosa ácida sobre las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C.
- 35 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que las superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio se derivan de la etapa i1, tratando las superficies de sustrato a base de metal con una composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo que comprende iones de hexafluorozirconato para obtener dichas superficies de sustrato a base de metal pretratadas con zirconio antes de
  - 40 la etapa ii.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición acuosa sustancialmente libre de iones de cromo trivalente de acuerdo con la etapa i1 tiene un pH de entre 4,0 y 5,0 y una concentración de iones de hexafluorozirconato entre 100 y 5000 mg/l.