

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 221**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2010** **PCT/US2010/051429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011** **WO11044099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2010** **E 10763956 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 2486168**

54 Título: **Composiciones de reposición y métodos de reposición de composiciones de pretratamiento**

30 Prioridad:

08.10.2009 US 575731

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

17.12.2019

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

CHENG, SHAN;
DECHANT, JAMES A.;
FOTINOS, NICEPHOROS A.;
MCMILLEN, MARK;
RAKIEWICZ, EDWARD F. y
RANEY, DAVID A.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 735 221 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

Composiciones de reposición y métodos de reposición de composiciones de pretratamiento

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de reposición y a métodos de reposición de composiciones de pretratamiento.

10 Información de antecedentes

El uso de recubrimientos protectores en superficies metálicas para mejorar la resistencia a la corrosión y las características de adhesión de la pintura es bien conocido en las técnicas de acabado de metales. Las técnicas convencionales implican el pretratamiento de sustratos metálicos con composiciones de recubrimiento de pretratamiento con fosfato y enjuagues que contienen cromo para promover la resistencia a la corrosión. El uso de tales composiciones que contienen fosfato y/o cromato, sin embargo, da lugar a preocupaciones ambientales y de salud. Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento sin cromato y/o sin fosfato. Tales composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que de alguna manera reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a ella para formar una capa protectora.

Durante un proceso típico de pretratamiento, como una composición de pretratamiento se pone en contacto con un sustrato, ciertos ingredientes, tales como iones metálicos en la composición de pretratamiento, se unen a la superficie del sustrato para formar una capa protectora; como resultado, la concentración de esos iones en la composición puede disminuir durante el proceso. En consecuencia, sería deseable proporcionar un método para reponer una composición de pretratamiento con una composición de reposición que reponga los ingredientes deseados, tales como el metal, a la composición de pretratamiento.

Un método para reponer una composición de pretratamiento que comprende añadir una composición de reposición a la composición de pretratamiento se describe en los documentos WO 2009/117397 A1 y WO 95/14539 A1.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a un método para reponer una composición de pretratamiento que comprende añadir una composición de reposición que tiene una formulación diferente de la de la composición de pretratamiento, en donde la composición de reposición comprende: (a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y (b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del Grupo IIIA, metales del Grupo IVA, metales del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y la composición de pretratamiento carece del componente (b) de la composición de reposición.

En ciertas realizaciones, el método de reponer una composición de pretratamiento comprende: añadir una composición de reposición a la composición de pretratamiento, en donde la composición de reposición comprende: (a) un componente que comprende H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 o combinaciones de los mismos; y (b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de titanio, circonio, hafnio, aluminio, silicio, germanio, estaño o combinaciones de los mismos.

Descripción detallada

Para propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde expresamente se especifique lo contrario.

Los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo recitado de 1 y el valor máximo recitado de 10, es decir, teniendo un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca singular, a menos que se especifique lo contrario. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente lo contrario, incluso aunque "y/o" pueda usarse explícitamente en ciertos casos.

A menos que se indique lo contrario, como se usa en el presente documento, "sustancialmente libre" significa que una composición comprende ≤ 1 por ciento en peso, tal como $\leq 0,8$ por ciento en peso o $\leq 0,5$ por ciento en peso o $\leq$

0,05 por ciento en peso o $\leq 0,005$ por ciento en peso, de un material en particular (por ejemplo, disolvente orgánico, carga, etc...) basado en el peso total de la composición.

A menos que se indique lo contrario, como se usa en el presente documento, "completamente libre" significa que una composición no comprende un material en particular (por ejemplo, disolvente orgánico, carga, etc...). Es decir, la composición comprende el 0 por ciento en peso de dicho material.

Como se mencionó previamente, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a métodos para reponer composiciones de pretratamiento que comprenden añadir una composición de reposición a una composición de pretratamiento. Como se usa en el presente documento, la frase "composición de reposición" se refiere a un material añadido a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento. La composición de reposición no tiene la misma formulación que la composición de pretratamiento, aunque ciertos componentes de la formulación pueden ser los mismos. Por ejemplo, mientras que tanto la composición de reposición como la composición de pretratamiento pueden comprender el mismo material para los componentes (a) e (i) (el componente (i) se describe con mayor detalle a continuación), respectivamente, la composición de reposición comprende además el componente (b) del que carece la composición de pretratamiento. A modo de ilustración, tanto la composición de reposición como la composición de pretratamiento pueden comprender H_2ZrF_6 como componentes (a) e (i), respectivamente. La composición de reposición comprende además el componente (b), el cual puede ser carbonato básico de zirconio. La composición de pretratamiento, sin embargo, estaría completamente libre de carbonato básico de zirconio, ya que no comprende un material que sea idéntico (el mismo) al del componente (b) de la composición de reposición.

Además, La presente invención no se dirige simplemente a añadir más composición de pretratamiento a un baño de pretratamiento, que comprende la composición de pretratamiento, para reponer el baño. Más bien, se dirige a añadir una composición de reposición a una composición de pretratamiento en la que la composición de reposición tiene una formulación diferente a la de la composición de pretratamiento. Como se indicó anteriormente, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento puede ser un componente de un baño de pretratamiento.

En ciertas realizaciones, la composición de reposición del método de la presente invención comprende: (a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y (b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos.

Los iones metálicos y metales a los que se hace referencia en el presente documento son aquellos elementos incluidos en dicho grupo designado de la Tabla Periódica de los Elementos CAS como se muestra, por ejemplo, en el Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 15a edición (2007).

Como se mencionó, la composición de reposición comprende (a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en el que el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos. El metal puede proporcionarse en forma iónica, que puede disolverse fácilmente en una composición acuosa a un pH apropiado, como se reconocería por los expertos en la materia. El metal puede proporcionarse mediante la adición de compuestos específicos de los metales, tales como sus ácidos y sales solubles. El ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto es capaz de convertirse en un óxido metálico tras la aplicación a un sustrato metálico. En ciertas realizaciones, el ion metálico del (a) ion fluoruro metálico complejo disuelto comprende silicio, germanio, estaño, boro, aluminio, galio, indio, talio, titanio, circonio, hafnio o combinaciones de los mismos.

Como se mencionó, también se incluye una fuente de ion fluoruro en el componente (a) para mantener la solubilidad de los iones metálicos en solución. El fluoruro puede añadirse como un ácido o como una sal de fluoruro. Algunos ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio y ácido fluorhídrico. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto se proporciona como un ácido de fluoruro o sal del metal. En estas realizaciones, el ion fluoruro complejo proporciona tanto un metal como una fuente de fluoruro para la composición de reposición. Algunos ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorosilícico, ácido fluorocircónico, ácido fluorotitanico, fluorosilicatos de amonio y metales alcalinos, fluorocirconatos, fluorotitanatos, fluoruro de circonio, fluoruro de sodio, bifluoruro de sodio, fluoruro de potasio y bifluoruro de potasio.

En ciertas realizaciones, el componente de ion de fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición comprende H_2TlF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 o combinaciones de los mismos.

Como se mencionó, la composición de reposición de los métodos de la presente invención comprende un componente (b) que comprende un óxido, hidróxido, carbonato de metales del Grupo IIIA, metales del Grupo IVA, metales del Grupo IVB o combinaciones de los mismos. También pueden usarse sales de tales compuestos. Similar a lo anterior, los metales de los Grupos IIIA, IVA y IVB se seleccionan de la tabla periódica CAS de los elementos. Algunos ejemplos adecuados de metales del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del grupo IVB incluyen, pero no se limitan a, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, titanio, circonio y hafnio. En ciertas realizaciones, el ion metálico del componente (b) comprende titanio, circonio, hafnio, aluminio, silicio, germanio, estaño o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el componente (b) de la composición de reposición comprende carbonato

básico de circonio, hidróxido de aluminio, óxido de estaño, hidróxido de silicio o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el componente de ion de fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 10 al 92 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición. En otras realizaciones, el componente de ion de fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 50 al 90 por ciento en peso de iones metálicos, tal como del 65 al 90 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición.

En ciertas realizaciones, al menos el 8 por ciento en peso de los iones metálicos de los componentes (a) y (b) juntos se proporcionan por los iones metálicos del componente (b). En otras realizaciones, el componente (b) está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 8 al 90 por ciento en peso de iones metálicos en función del peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición. En otras realizaciones más, el componente (b) está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 10 al 35 por ciento en peso de iones metálicos en función del peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición.

En ciertas realizaciones, la composición reponedora puede, opcionalmente, comprender además (c) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos. Similar a lo anterior, los metales del Grupo IB, del Grupo IIB, del Grupo VIIB, del Grupo VIII y la Serie de los Lantánidos se seleccionan de la Tabla Periódica CAS de los Elementos.

En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (c) comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc, hierro o combinaciones de los mismos. Las formas hidrosolubles de los metales pueden utilizarse como una fuente de iones metálicos que comprenden un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII y/o un metal de la Serie de los Lantánidos. Los compuestos adecuados incluyen, pero no se limitan a, fosfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato ferroso, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, sulfamato de cobre, nitrato de zinc, sulfato de cinc, cloruro de zinc y sulfamato de zinc.

En ciertas realizaciones, el componente (c) está presente en la composición de reposición en una relación en peso de 1:10 a 10:1 basada en el peso del total de iones metálicos de los componentes (a) y (b) al peso del total de iones metálicos del componente (c). En otras realizaciones, el componente (c) está presente en una relación de peso de 1:6 a 6:1, tal como de 1:4 a 4:1 basado en el peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) al peso de los iones metálicos totales del componente (c).

En ciertas realizaciones, La composición de reposición de los métodos de la presente invención se proporciona como una solución y/o dispersión acuosa. En estas realizaciones, la composición de reposición comprende además agua. Se puede usar agua para diluir la composición de reposición usada en los métodos de la presente invención. Cualquier cantidad apropiada de agua puede estar presente en la composición de reposición para proporcionar la concentración deseada de otros ingredientes.

El pH de la composición de reposición puede ajustarse a cualquier valor deseado. En ciertas realizaciones, el pH de la composición de reposición puede ajustarse variando la cantidad del ion fluoruro metálico complejo disuelto presente en la composición. En otras realizaciones, el pH de la composición de reposición puede ajustarse usando, por ejemplo, cualquier ácido o base que sea necesario. En ciertas realizaciones, el pH de reposición se mantiene mediante la inclusión de un material básico, incluyendo bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoníaco y/o aminas tales como trietilamina, metiletil amina o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, la composición de reposición de los métodos de la presente invención se prepara combinando el componente (a), el componente (b) y agua para formar una primera premezcla. Los ingredientes de la primera premezcla pueden agitarse con agitación suave una vez que los ingredientes se combinan entre sí. A continuación, si el componente (c) está presente, el componente (c) y el agua se pueden combinar para formar una segunda premezcla. Los ingredientes de la segunda premezcla pueden agitarse con agitación suave una vez que los ingredientes se combinan entre sí. La primera premezcla puede añadirse después a la segunda premezcla. Una vez que se combinan la primera y segunda premezclas, pueden agitarse con agitación suave. La composición de reposición puede prepararse en condiciones ambientales, tales como aproximadamente 21 a 26 °C (70 °F a 80 °F) o a temperaturas ligeramente por debajo y/o ligeramente por encima de las condiciones ambientales, tales como de aproximadamente 10 a 60 °C (50 °F a 140 °F).

Como se mencionó, los métodos de la presente invención se dirigen hacia la adición de una composición de reposición a una composición de pretratamiento. Como se usa en el presente documento, la frase "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que al contacto con un sustrato, reacciona con y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento de los métodos de la presente invención comprende agua e (i) un ion de fluoruro metálico complejo disuelto en el que el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB, un metal del Grupo VB o combinaciones de los mismos.

El ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento puede ser cualquiera de los descritos anteriormente relacionados con el ion fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento es diferente del ion fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición reponedora. En otras realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento es el mismo que el ion fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición.

En ciertas realizaciones, el ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto de la composición de pretratamiento comprende titanio, circonio, hafnio, silicio, germanio, estaño o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo disuelto del componente (i) de la composición de pretratamiento comprende H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el ion fluoruro metálico complejo (i) disuelto está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad para proporcionar una concentración de 10 ppm ("partes por millón") a 250 ppm de iones metálicos (medidos como metal elemental), tal como de 30 ppm a 200 ppm de iones metálicos, tal como de 150 ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento puede, opcionalmente, comprender además (ii) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos. El ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento, si se usa, puede ser cualquiera de aquellos descritos anteriormente relacionados con el ion metálico disuelto (c) de la composición de reposición. En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) de la composición de tratamiento previo es diferente del ion metálico disuelto (c) de la composición de reposición. En otras realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) de la composición de tratamiento previo es el mismo que el ion metálico disuelto (c) de la composición de reposición.

En algunas realizaciones, si la composición de tratamiento previo comprende el ion metálico disuelto del componente (ii), entonces la composición de reposición comprenderá el ion metálico disuelto del componente (c). Como alternativa, en algunas realizaciones, si la composición de tratamiento previo no comprende el ion metálico disuelto del componente (ii), entonces, la composición de reposición puede o no comprender el ion metálico disuelto del componente (c).

En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) de la composición de tratamiento previo comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc o combinaciones de los mismos. Los compuestos adecuados incluyen, pero no se limitan a, fosfato ferroso, nitrato ferroso, sulfato ferroso, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, sulfamato de cobre, nitrato de zinc, sulfato de cinc, cloruro de zinc y sulfamato de zinc.

En ciertas realizaciones, el ion metálico disuelto (ii) está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad para proporcionar una concentración de 5 ppm a 100 ppm de iones metálicos (medida como metal elemental), tal como de 10 ppm a 60 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento.

Como se mencionó, la composición de pretratamiento también comprende agua. El agua puede estar presente en la composición de pretratamiento en cualquier cantidad apropiada para proporcionar la concentración deseada de otros ingredientes.

En ciertas realizaciones, La composición de pretratamiento comprende materiales que están presentes para ajustar el pH. En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento varía de 2,0 a 7,0, tal como de 3,5 a 6,0. El pH de la composición de pretratamiento descrita en el presente documento se refiere al pH de la composición antes de poner en contacto la composición de pretratamiento con un sustrato durante el proceso de pretratamiento. El pH de la composición de pretratamiento puede ajustarse usando, por ejemplo, cualquier ácido o base que sea necesario. En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento se mantiene a través de la inclusión de un material básico, incluyendo bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoníaco y/o aminas tales como trietilamina, metiletil amina o combinaciones de los mismos.

La composición de pretratamiento puede contener opcionalmente otros materiales, incluyendo pero no limitado a tensioactivos no iónicos, disolventes orgánicos dispersables en agua, antiespumantes, agentes humectantes, cargas y aglutinantes resinosos.

Los disolventes orgánicos dispersables en agua adecuados y sus cantidades se describen en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está

sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de disolventes orgánicos dispersables en agua.

Algunos aglutinantes resinosos adecuados, así como sus porcentajes en peso, que pueden usarse junto con la composición de pretratamiento descrita en el presente documento se describen en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1.

Las cargas adecuadas que pueden usarse junto con la composición de pretratamiento descrita en el presente documento se describen en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier carga.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un acelerador de reacción, tales como iones nitrito, iones nitrato, compuestos que contienen grupos nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones hiposulfito, peróxidos, iones de hierro (III), compuestos de hierro ácido cítrico, iones bromato, iones perclorato, iones clorato, iones clorito así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sales de los mismos. Algunos ejemplos específicos de tales materiales, así como sus cantidades en la composición de pretratamiento, se describen en la solicitud de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1 y en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 2004/0163736. En otras realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de un acelerador de reacción.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende iones fosfato. Los materiales adecuados y sus cantidades se describen en la solicitud de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1. En ciertas realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de iones fosfato. Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre" cuando se usa en referencia a la ausencia de ion fosfato en la composición de pretratamiento, significa que el ion fosfato está presente en la composición en una cantidad inferior a 10 ppm. Como se usa en el presente documento, la frase "completamente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de iones fosfato, significa que no hay iones fosfato en la composición en absoluto.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metales pesados, tales como el fosfato de zinc.

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, la composición de reposición se añade a la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para mantener los iones metálicos del ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) a una concentración dentro de 25 ppm (medida como metal elemental) de la concentración inicial de los iones metálicos del iones de fluoruro metálico complejo disuelto (i) antes del proceso de pretratamiento. En otras realizaciones, la composición de reposición se añade a la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para mantener los iones metálicos del ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) a una concentración que varía de 10 ppm a 250 ppm de iones metálicos, tal como de 150 ppm a 200 ppm de iones metálicos en la composición de pretratamiento. Como reconocerán los expertos en la materia, la concentración de iones metálicos en la composición de pretratamiento puede monitorizarse mediante el uso de cualquier método analítico adecuado, incluyendo por ejemplo, métodos titrimétricos, métodos colorimétricos, espectroscopia de absorción atómica y métodos de fluorescencia de rayos x.

En ciertas realizaciones, la composición de reposición, incluyendo cualquiera de las composiciones expuestas anteriormente, se añade a la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para mantener el pH de la composición de pretratamiento a un pH de 6,0 o inferior, tal como a un pH de 5,5 o inferior, tal como a un pH de 5,0 o inferior. En otras realizaciones más, la composición de reposición se añade para mantener el pH de la composición de pretratamiento en un nivel de 4,0 a 5,0, tales como de 4,6 al 4,8.

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, la composición de reposición puede añadirse a la composición de pretratamiento en agitación. En otras realizaciones, la composición de reposición puede añadirse a la composición de tratamiento previo sin agitación seguida de agitación de los materiales. La composición de reposición se puede añadir a la composición de pretratamiento cuando la composición de pretratamiento está a temperatura ambiente, tal como aproximadamente 21 a 26 °C (70° F a 80° F), así como cuando la composición de pretratamiento está a temperaturas ligeramente por debajo y/o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, tales como, por ejemplo, de aproximadamente 10 a 60 °C (50 °F a 140 °F).

Como sería reconocido en la técnica, los parámetros de una composición de pretratamiento diferente a la concentración de iones metálicos como se describe anteriormente, pueden monitorizarse durante el proceso de pretratamiento, incluyendo, por ejemplo, pH y concentración de los productos de reacción. Como se usa en el presente documento, la frase "productos de reacción" se refiere a sustancias solubles y/o insolubles que se forman durante la deposición de una composición de pretratamiento sobre un sustrato y de materiales añadidos a la composición de pretratamiento para controlar los parámetros del baño, incluyendo la composición del reforzador, y no incluye la película de pretratamiento formada sobre el sustrato. Si alguno de estos parámetros cae fuera del intervalo de concentración deseado, la eficacia de deposición de un compuesto metálico sobre un sustrato puede

verse afectada. Por ejemplo, el pH de la composición de pretratamiento puede disminuir con el tiempo (por ejemplo, volverse demasiado ácido), lo que puede afectar la eficacia de depositar el compuesto metálico sobre el sustrato.

De forma similar, una concentración aumentada de productos de reacción presentes en una composición de pretratamiento también puede interferir con la formación adecuada del recubrimiento de pretratamiento sobre un sustrato que puede conducir a malas propiedades, incluyendo resistencia a la corrosión. Por ejemplo, en algunos casos, como un compuesto metálico se deposita sobre la superficie de un sustrato, los iones fluoruro asociados con el compuesto metálico pueden disociarse del compuesto metálico y liberarse en la composición de pretratamiento como fluoruro libre, y si no se controlan, aumentarán con el tiempo. Como se usa en el presente documento, "fluoruro libre" se refiere a iones fluoruro aislados que ya no están complejados y/o químicamente asociados con un ion metálico y/o ion hidrógeno, sino más bien existen independientemente en el baño. Como se usa en el presente documento, "fluoruro total" se refiere a la cantidad combinada de fluoruro libre y fluoruro que está complejado y/o químicamente asociado con un ion metálico y/o ion hidrógeno, es decir, fluoruro que no es fluoruro libre. Como apreciarán los expertos en la materia, puede usarse cualquier método adecuado para determinar la concentración de fluoruro libre y fluoruro total, incluyendo por ejemplo, análisis de electrodo selectivo de iones (ISE) utilizando un medidor calibrado capaz de realizar tales mediciones, tales como un medidor Accumet XR15 con un electrodo de combinación de fluoruro Orion Ionplus Sure-Flow (disponible en Fisher Scientific).

En ciertas realizaciones, la concentración inicial de fluoruro libre de la composición de pretratamiento varía de 10 a 200 ppm. En otras realizaciones, la concentración inicial de fluoruro libre de la composición de pretratamiento varía de 20 a 150 ppm.

En ciertas realizaciones, puede añadirse un controlador de pH a la composición de pretratamiento además de la composición de reposición para lograr un pH deseado. Puede usarse cualquier controlador de pH adecuado comúnmente conocido en la técnica, incluyendo por ejemplo, cualquier ácido o base que sea necesario. Los ácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfúrico y ácido nítrico. Las bases solubles en agua y/o dispersables en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoníaco y/o aminas tales como trietilamina, metiletil amina o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, puede añadirse un controlador de pH a la composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento para ajustar el pH de la composición de pretratamiento a un pH de 6,0 o inferior, tal como a un pH de 5,5 o inferior, tal como a un pH de 5,0 o inferior. En otras realizaciones, el controlador de pH puede añadirse para ajustar el pH a un nivel de 4,0 a 5,0, tales como de 4,6 al 4,8.

En ciertas realizaciones, la adición de la composición de reposición puede mantener el pH de la composición de pretratamiento, reduciendo y/o eliminando de esta manera la cantidad de controlador de pH que se añade durante el proceso de pretratamiento. En ciertas realizaciones, la adición de la composición de reposición da como resultado en la adición de un controlador de pH a una frecuencia menor durante el proceso de pretratamiento. Es decir, la adición de un controlador de pH a la composición de pretratamiento se produce un número menor de veces, en comparación con otros métodos distintos de la presente invención. En otras realizaciones, la adición de la composición de reposición da como resultado una cantidad menor de un controlador de pH que se añade a la composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento en comparación con la cantidad de un controlador de pH que se añade de acuerdo con métodos distintos a los métodos de la presente invención.

En ciertas realizaciones, el nivel de producto de reacción puede controlarse mediante un método de desbordamiento, como se reconocería por los expertos en la materia, además de la adición de la composición de reposición. En otras realizaciones, puede añadirse un eliminador de productos de reacción a la composición de pretratamiento además de la composición de reposición. Como se usa en el presente documento, un "eliminador de producto de reacción" se refiere a un material que, cuando se añade a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento, se compleja con los productos de reacción, por ejemplo fluoruro libre, presentes en la composición de pretratamiento, para retirar los productos de reacción de la composición. Puede usarse cualquier eliminador de productos de reacción adecuado comúnmente conocido en la técnica. Los eliminadores de productos de reacción adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos en la solicitud de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1.

En ciertas realizaciones, la adición de la composición de reposición puede dar como resultado concentraciones más bajas de productos de reacción durante el proceso de pretratamiento, reduciendo y/o eliminando de esta manera la cantidad de un eliminador de producto de reacción que se añade a una composición de pretratamiento durante el proceso de pretratamiento. En algunas realizaciones, se cree que debido a que la concentración de productos de reacción es menor como resultado de la adición de la composición de reposición, el nivel de lodo que puede acumularse durante el proceso de tratamiento previo se reduce y/o elimina, aunque los inventores no desean estar sujetos a ninguna teoría particular.

En ciertas realizaciones, la adición de la composición de reposición da como resultado en la adición de un eliminador de producto a una frecuencia menor durante el proceso de pretratamiento. Es decir, la adición de un eliminador de productos de reacción a la composición de pretratamiento se produce un número menor de veces, en comparación con los métodos distintos de los métodos de la presente invención. En otras realizaciones, la adición de la

composición de reposición da como resultado una cantidad menor de un eliminador de productos de reacción que se añade a la composición de tratamiento previo durante el proceso de tratamiento previo en comparación con la cantidad de un eliminador de productos de reacción que se añade de acuerdo con métodos distintos a los métodos de la presente invención.

5 En ciertas realizaciones, la presente invención se dirige a un método para reponer una composición de pretratamiento que comprende: (I) añadir una composición de reposición a la composición de pretratamiento, en donde la composición de reposición consiste esencialmente en: a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y c) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos, y en donde la composición de pretratamiento comprende: (i) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos; (ii) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el átomo metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB, un metal del Grupo VB o combinaciones de los mismos; y agua; y (II) agitar la mezcla de la composición de reposición y la composición de pretratamiento.

20 En ciertas realizaciones, la presente invención se dirige a un método para reponer una composición de pretratamiento que comprende: (I) añadir una composición de reposición a la composición de pretratamiento, en donde la composición de reposición consiste esencialmente en: a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y donde la composición de pretratamiento comprende: (i) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos; y agua; y (II) agitar la mezcla de la composición de reposición y la composición de pretratamiento.

30 Otras realizaciones de la presente invención se dirigen a una composición de reposición que comprende: (a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y (b) un componente que comprende un óxido, hidróxido, o carbonato de metales del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos, en donde al menos el 8 por ciento en peso del total de iones metálicos de los componentes (a) y (b) presentes en la composición de reposición se proporcionan por el componente (b). Los componentes (a) y (b) pueden ser cualquiera de los mencionados anteriormente.

40 En ciertas realizaciones, la composición de reposición comprende además: (c) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los Lantánidos o combinaciones de los mismos. El ion metálico disuelto (c) puede ser cualquiera de los mencionados anteriormente.

45 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento repuesta por la composición de reposición de acuerdo con los métodos de la presente invención se puede aplicar a un sustrato metálico. Los sustratos metálicos adecuados para uso en la presente invención incluyen aquellos que se usan a menudo en el ensamblaje de carrocerías de automóviles, partes de automoción y otros artículos, tales como pequeñas piezas de metal, incluyendo cierres, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, clips y botones. Algunos ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con cinc metal, compuestos de cinc o aleaciones de cinc, tales como el acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y acero galvanizado con aleación de zinc. También, pueden usarse aleaciones de aluminio, sustratos de acero chapado en aluminio y de acero chapado en aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico puede ser un borde cortado de un sustrato que de otra manera se trata y/o se recubre sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico puede estar en forma de, por ejemplo, una lámina de metal o una pieza fabricada.

60 El sustrato puede limpiarse primero para retirar la grasa, la suciedad u otra materia extraña. Esto se hace a menudo empleando limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que están disponibles en el mercado y se usan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para uso en la presente invención incluyen CHEMKLEEN 163, CHEMKLEEN 177 y CHEMKLEEN 490MX, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. Tales limpiadores a menudo están seguidos y/o precedidos por un enjuague con agua.

65 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento repuesta de acuerdo con los métodos de la presente invención puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de las técnicas conocidas, tales como inmersión o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguido de pulverización, pulverización

seguida de inmersión, cepillado o recubrimiento con rodillo. En ciertas realizaciones, La composición de pretratamiento cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 10 a 65 °C (50 a 150 °F). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

En ciertas realizaciones, el ion metálico aplicado de la composición de recubrimiento de pretratamiento generalmente varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m²), tal como de 10 a 400 mg/m². El grosor del recubrimiento de pretratamiento puede variar, pero generalmente es muy delgado, a menudo con un grosor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros y, en otros casos más, es de 10 a 300 nanómetros.

Tras el contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato puede enjuagarse con agua y secarse.

En ciertas realizaciones, después de que el sustrato se ponga en contacto con la composición de pretratamiento que se ha repuesto de acuerdo con los métodos de la presente invención, después se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película. Puede usarse cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con una composición de recubrimiento tal, incluyendo, por ejemplo, cepillado, inmersión, recubrimiento de flujo, pulverización y similares. En ciertas realizaciones, el contacto tal comprende una etapa de electrorecubrimiento en donde una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición.

Como se usa en el presente documento, la frase "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua de auto-soporte en al menos una superficie horizontal de un sustrato al eliminar cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras curar a temperatura ambiente o elevada. Las resinas de formación de película convencionales que pueden usarse incluyen, sin limitación, aquellas normalmente usadas en composiciones de recubrimiento OEM de automoción, composiciones de recubrimiento de repintado de automoción, composiciones de recubrimiento industrial, composiciones de recubrimiento arquitectónico, composiciones de recubrimiento de bobina, y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otros.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina termoestable formadora de película. Como se usa en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que se "fijan" irreversiblemente al curar o reticular, en donde las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia generalmente a una reacción de reticulación de los componentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o de reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina termoplástica formadora de película. Como se usa en el presente documento, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no están unidos por enlaces covalentes y, por lo tanto, pueden someterse a un flujo líquido al calentarse y son solubles en disolventes.

Como se mencionó previamente, el sustrato puede ponerse en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorecubrimiento en donde se deposita un recubrimiento electrodepositable sobre el sustrato metálico por electrodeposición. Las composiciones de recubrimiento electrodepositables adecuadas incluyen las descritas en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2009/0032144A1.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben considerarse limitantes de la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de toda la memoria descriptiva, están en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una composición de reposición como sigue. La cantidad de cada uno de los ingredientes presentes en la composición de reposición del Ejemplo 1 se refleja en la Tabla 1 a continuación. Cada uno de los porcentajes se expresa en peso.

TABLA 1

Ácido hexafluorocircónico, 45 % (disponible de Honeywell)	5,6 %
Carbonato básico de circonio (disponible de Blue Line Corporation)	1,3 %
Solución de nitrato de cobre, 18 % de cobre (disponible de Shepherd Chemical)	1,8 %
Agua desionizada	equilibrio

Se usaron los siguientes materiales:

- TAMPÓN CHEMFIL, solución tampón alcalina disponible en el mercado de PPG Industries, Inc.
- CHEMKLEEN 166HP, producto de limpieza alcalino disponible en el mercado de PPG Industries, Inc.
- CHEMKLEEN 171A, producto de limpieza alcalino disponible en el mercado de PPG Industries, Inc.
- 5 - CONTROL DE ZIRCOBOND n.º 4, disponible en el mercado de PPG Industries, Inc.
- ZIRCOBOND R1, reponedor disponible en el mercado de PPG Industries, Inc.

Se preparó un baño de pretratamiento de circonio fresco usando 0,88 gramos por litro de ácido hexafluorocircónico (al 45 %) y 1,08 gramos por litro de una solución de nitrato de cobre (concentración de cobre al 2 % en peso). El resto del baño fue agua desionizada. El pH del baño se ajustó a aproximadamente 4,5 con TAMPÓN CHEMFIL.

Dos alícuotas de 3,7 litros del baño de pretratamiento anterior se analizaron de la siguiente manera, uno con ZIRCOBOND R1 y el otro con la composición de reposición del Ejemplo 1. Para probar cada uno de los reponedores, los paneles se trataron previamente en 3,7 litros del baño de pretratamiento descrito anteriormente para agotarlo, y después cada baño se ajustó utilizando el reponedor apropiado.

Los niveles iniciales de circonio y fluoruro libre se midieron en cada baño. El nivel de circonio se midió mediante fluorescencia de rayos X. El nivel inicial de circonio del baño que se repondría con ZIRCOBOND R1 fue de aproximadamente 187 ppm (medido como metal elemental). El nivel de circonio inicial del baño que se repondría con la composición de reposición del Ejemplo 1 fue de aproximadamente 183 ppm (medido como metal elemental).

El fluoruro libre inicial de cada uno de los baños se midió mediante un análisis de electrodo selectivo de iones (ISE) usando un medidor Accumet XR15 calibrado con un electrodo de combinación de fluoruro de Orion Ionplus Sure-Flow (modelo n.º 960900) (disponible de Fisher Scientific) usando el siguiente método. El medidor se calibró usando patrones de calibración de fluoruro mezclados con un tampón que se preparó de la siguiente manera: cincuenta (50) mililitros de solución de tampón citrato trisódico al 10 % se añadieron a cada muestra de dos (2) mililitros de 100 mg/l, 300 mg/l y 1.000 mg/l de fluoruro estándar. Para medir el fluoruro libre, se añadió una muestra limpia para analizar (es decir, sin tampón) a un vaso de precipitados limpio y se colocó la sonda del medidor Accumet XR15 en la muestra. Una vez estabilizada la lectura, el valor se registró. Este valor se dividió por veintiséis (26) para llegar a la concentración de fluoruro libre. El fluoruro libre inicial de los baños fue de aproximadamente 21 a 22 ppm.

Los paneles se prepararon para el procesamiento a través de los baños de la siguiente manera. Los paneles se limpiaron durante dos (2) minutos por aplicación por pulverización en una solución al 2 % v/v de CHEMKLEEN 166HP con 0,2 % de CHEMKLEEN 171A añadido. Los paneles se enjuagaron sumergiéndolos durante aproximadamente diez (10) segundos en agua desionizada, seguido de una pulverización de aproximadamente diez (10) segundos con agua desionizada.

Se procesó un grupo de veinte (20) paneles de 101,6 x 152,4 mm (4 x 6") a través de cada baño, la selección de paneles consistió en: un (1) panel de aluminio (6111 T43); un (1) panel de acero laminado en frío; dos (2) paneles de acero galvanizado por inmersión en caliente; y dieciséis (16) paneles de acero electrogalvanizados. Los paneles se sumergieron en el baño de pretratamiento durante dos (2) minutos a aproximadamente 28 °C (80 °F), con agitación suave. A continuación, los paneles se enjuagaron con una pulverización de aproximadamente 10 - 15 segundos con agua desionizada y se secaron con un soplado de aire caliente.

Después de procesar el primer grupo de 20 paneles a través del baño, cada uno de los baños de tratamiento previo se midió para el nivel de circonio, el pH y el nivel de fluoruro usando los métodos descritos anteriormente.

Basado en estas medidas, se añadieron ZIRCOBOND R1 y la composición de reposición del Ejemplo 1 a cada baño respectivo para ajustar el nivel de circonio del baño nuevamente al valor de inicio. También se realizaron ajustes para llevar el pH dentro del intervalo de 4,4 - 4,8 y el nivel de fluoruro libre dentro del intervalo de 40-70 ppm, si fuera necesario algún ajuste. El pH se ajustó (si fue necesario) añadiendo TAMPÓN CHEMFIL a cada uno de los baños. El fluoruro libre se ajustó (si fue necesario) añadiendo CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 a cada uno de los baños.

El proceso de agotamiento y reposición del baño descrito anteriormente se continuó en 20 agrupaciones de paneles hasta que se trató un total de 300 paneles en cada baño. Las cantidades de ZIRCOBOND R1 y de composición de reposición del Ejemplo 1, TAMPÓN CHEMFIL y CONTROL ZIRCOBOND n.º 4 añadidas a cada uno de los baños se registraron. También se recogió y se midió cualquier lodo que se formó en los baños. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación:

TABLA 2

Composición de reposición	Uso químico del baño (gramos)			Lodos generados (gramos)
	Reponedor	Tampón Chemfil	Control Zircobond n.º 4	
ZIRCOBOND R1	54,3 g	7,4 g	8,7 g	1,6 g
Ejemplo 1	48,9 g	3,4 g	3,1 g	0,9 g

Aunque las realizaciones particulares de la presente invención se han descrito anteriormente con fines ilustrativos, será evidente para aquellos expertos en la materia que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reponer una composición de pretratamiento, que comprende:

5 añadir a la composición de pretratamiento una composición de reposición que tiene una formulación diferente de la de la composición de pretratamiento, en donde la composición de reposición comprende:

- (a) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y
 10 (b) un componente que comprende un óxido, un hidróxido, un carbonato de metales del Grupo IIIA, metales del Grupo IVA, metales del Grupo IVB o combinaciones de los mismos; y
 (c) opcionalmente un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos o combinaciones de los mismos; y

15 la composición de pretratamiento carece del componente (b) de la composición de reposición.

2. El método de la reivindicación 1, en donde al menos el 8 por ciento en peso del total de iones metálicos de los componentes (a) y (b) presentes en la composición de reposición lo proporciona el componente (b).

20 3. El método de la reivindicación 1, en donde el componente (a) de la composición de reposición comprende H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 o combinaciones de los mismos; y/o el metal del componente (b) comprende titanio, circonio, hafnio, aluminio, silicio, germanio, estaño o combinaciones de los mismos.

25 4. El método de la reivindicación 1, en donde el componente (b) comprende carbonato básico de circonio, hidróxido de aluminio, óxido de estaño, hidróxido de silicio o combinaciones de los mismos; o el ion metálico disuelto del componente (c) comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc o combinaciones de los mismos.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el componente (a) está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 10 al 92 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición.

6. El método de la reivindicación 2, en donde el componente (b) está presente en la composición de reposición en una cantidad que varía del 8 al 90 por ciento en peso de iones metálicos basado en el peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) de la composición de reposición.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el componente (c) está presente en la composición de reposición en una relación de peso de 1:10 a 10:1 basada en el peso de los iones metálicos totales de los componentes (a) y (b) al peso de los iones metálicos totales del componente (c).

8. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en donde la composición de pretratamiento comprende: agua y (i) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB, un metal del Grupo VB o combinaciones de los mismos.

9. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en donde la composición de pretratamiento comprende:

- (i) un ion fluoruro metálico complejo disuelto en donde el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, un metal del Grupo IVA, un metal del Grupo IVB, un metal del Grupo VB o combinaciones de los mismos;
 (ii) un ion metálico disuelto que comprende un metal del Grupo IB, un metal del Grupo IIB, un metal del Grupo VIIB, un metal del Grupo VIII, un metal de la serie de los lantánidos o combinaciones de los mismos; y agua.

10. El método de la reivindicación 8, en donde el ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento es el mismo que el ion fluoruro metálico complejo disuelto (a) de la composición de reposición.

11. El método de la reivindicación 8, en donde la composición de reposición se añade en una cantidad suficiente para mantener una concentración de iones metálicos del ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la composición de pretratamiento de 10 ppm a 250 ppm de iones metálicos.

12. El método de la reivindicación 9, en donde el ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento es el mismo que el ion metálico disuelto (c) de la composición de reposición.

13. El método de la reivindicación 8, en donde el ion metálico del ion fluoruro metálico complejo disuelto (i) de la

composición de pretratamiento comprende titanio, circonio, hafnio, silicio, germanio, estaño o combinaciones de los mismos.

14. El método de la reivindicación 9, en donde el ion metálico disuelto (ii) de la composición de pretratamiento
5 comprende manganeso, cerio, cobalto, cobre, cinc o combinaciones de los mismos.