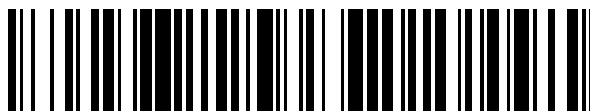


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 699**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2018** **E 18194221 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3456865**

54 Título: **Líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para base de zinc o aleación de zinc y método de tratamiento de conversión química usando el mismo**

30 Prioridad:

**14.09.2017 JP 2017177016**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.12.2020**

73 Titular/es:

**DIPSOL CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)**  
**7-12 Yaesu 2-chome, Chuo-ku**  
**Tokyo 104-0028, JP**

72 Inventor/es:

**IWANAGA,, RYOUJI;**  
**INOUE,, MANABU;**  
**YAMAMOTO,, TOMITAKA y**  
**FUJINO,, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 797 699 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

Líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para base de zinc o aleación de zinc y método de tratamiento de conversión química usando el mismo

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un líquido de tratamiento de conversión química novedoso para formar un revestimiento químico de color blanco plateado acabado con aspecto uniforme y sin turbidez (exento de turbidez blanca) y que tiene una excelente resistencia a la corrosión sobre la superficie de un metal de zinc o aleación de zinc, y se refiere a un método de tratamiento de conversión química usando el mismo.

### Técnica anterior

- 10 El tratamiento de conversión química es una técnica que se ha usado desde la antigüedad para conferir resistencia a la corrosión a superficies de metal y también se usa actualmente para el tratamiento superficial de aeronaves, materiales de construcción, piezas de automóviles y similares. Sin embargo, el revestimiento del tratamiento de conversión química representado por el ácido crómico, el tratamiento de conversión química con cromato parcialmente contiene cromo hexavalente dañino.
- 15 El cromo hexavalente está sometido a restricciones por la Directiva WEEE (Residuos de Equipos Eléctricos y Electrónicos) y la Directiva RoHS (Restricción de Sustancias Peligrosas), la Directiva ELV (Vehículos al Final de su Vida Útil) y similares. Por esta razón, los líquidos del tratamiento de conversión química que usan cromo trivalente en lugar de cromo hexavalente se han estudiado e industrializado ampliamente (Solicitud de Patente Japonesa con N.º de Publicación 2003-166074). El líquido de tratamiento de conversión química con cromo trivalente que no
- 20 contiene cromo hexavalente, en particular, a menudo usa un compuesto de cobalto para potenciar la resistencia a la corrosión. El cobalto es uno de los denominados metales raros, y realmente no se suministra en el sistema de suministro estable por razones tales como expansión de una gama de aplicaciones y países de producción limitados. Mientras tanto, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto y carbonato de cobalto están incluidos también dentro de las SVHC (Sustancias Extremadamente Preocupantes) especificadas por la normativa REACH
- 25 (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos). Por tanto, hay una tendencia hacia la restricción del uso de estas sustancias.

- El documento EP 2 060 660 describe una disolución de tratamiento acuosa para una plancha de acero chapada, a base de Sn y a base de Zn, de inmersión en caliente, que comprende (A) un material orgánico, (B) un compuesto de cromo soluble en agua, (C) una sílice dispersable en agua, un compuesto de fosfato (D), eventualmente una sal
- 30 metálica (E), en particular nitrato de cobalto y nitrato de níquel, y agua. El material orgánico (A) es al menos un miembro seleccionado de un oxi-ácido en el que la razón de grupo hidroxilo/grupo carboxilo en una molécula es de 3/1 a 10/1, su forma lactona y un derivado de óxido de la misma, el compuesto de cromo soluble en agua (B) no contiene cromo hexavalente y el pH es de 0,7 a 6,0.

- El documento US 2007/187001 describe revestimientos resistentes a la corrosión formados sobre hierro, titanio, aluminio, magnesio y/o zinc y aleaciones de los mismos por puesta en contacto con disoluciones acuosas que
- 35 contienen iones cromo trivalentes e iones fluorometalato. Las disoluciones están sustancialmente exentas de cromo hexavalente.

### Lista de citas

#### Bibliografía de Patentes

- 40 [Bibliografía de Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa con N.º de publicación 2003-166074
- [Bibliografía de Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa con N.º de publicación H07-11454
- [Bibliografía de Patente 3] Solicitud de Patente Europea con número de publicación 2 060 660 A1
- [Bibliografía de Patente 4] Solicitud de Patente de Estados Unidos con número de publicación 2007/187001 A1

### Compendio de la invención

#### 45 Problemas técnicos

- En vista de las circunstancias anteriores, la presente invención tiene como objeto proporcionar un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc, siendo el líquido capaz de formar un revestimiento de conversión química respetuoso con el medio ambiente, con alta resistencia a la corrosión. La presente invención tiene como otro objeto proporcionar un líquido de tratamiento de conversión
- 50 química de cromo trivalente capaz de realizar el chapado con zinc que consigue una alta resistencia a la corrosión comparable a la del chapado con aleación de zinc y níquel, y formando un aspecto bien acabado sin turbidez blanca.

### Solución a los problemas

Como resultado de estudios minuciosos para conseguir estos dos objetos, los presentes inventores completaron la presente invención encontrando que puede obtenerse un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente que contiene iones cromo trivalente sin contener cromo hexavalente y que es capaz de formar, sobre superficies de zinc o aleación de zinc, revestimientos de conversión química de color blanco plateado respetuosos con el medio ambiente, que tienen una excelente resistencia a la corrosión y un acabado con un aspecto uniforme sin turbidez blanca: provocando que el líquido de tratamiento de conversión química contenga una sílice coloidal de cadena con iones zirconio e iones nitrato; y ajustando el pH del líquido de tratamiento de conversión química dentro de un intervalo de pH particular.

- 10 En otras palabras, la presente invención proporciona un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente exento de cromo hexavalente para una base de zinc o aleación de zinc, comprendiendo el líquido de tratamiento iones cromo trivalente, iones zirconio, iones nitrato y una sílice coloidal de cadena, que tiene un pH de 2,5 a 5,0 y una razón molar de iones cromo trivalente a iones zirconio (iones cromo trivalente/iones zirconio) es de 0,1 a 4.
- 15 Además, la presente invención proporciona un método de tratamiento de conversión química que comprende poner el líquido de tratamiento de conversión química en contacto con una base de zinc o aleación de zinc.

### Efecto ventajoso de la invención

- 20 Según la presente invención, es posible proporcionar un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc capaz de formar un revestimiento de conversión química respetuoso con el medio ambiente que consiga una excelente resistencia a la corrosión incluso sin contener cromo hexavalente y cobalto, y acabado con un aspecto uniforme blanco plateado sin turbidez blanca.

### Breve descripción del dibujo

[Fig. 1] La Fig. 1 es un diagrama que ilustra sílice coloidal de cadena y sílice coloidal esférica.

### Descripción de las realizaciones

- 25 Un material base usado en la presente invención no está particularmente limitado, sino que puede ser cualquier material cuya superficie pueda revestirse con zinc o una aleación de zinc. Son ejemplos de los materiales base diversos metales tales como hierro, níquel y cobre, aleaciones de los mismos o metales y aleaciones tales como aluminio tratado con sustitución de zinc y tienen diversas formas, tal como una forma de tipo placa, un paralelepípedo rectangular, una columna, un cilindro y una forma esférica. Un ejemplo específico es una pinza del freno de disco.

- 30 El material base mencionado anteriormente se chapa con zinc o una aleación de zinc por un método convencional. El chapado con zinc puede depositarse sobre el material base usando un baño ácido/neutro, tal como un baño de ácido sulfúrico, un baño de fluoroborato, un baño de cloruro de potasio, un baño de cloruro de sodio y un baño ecléctico de cloruro de amonio o un baño alcalino, tal como un baño de cian, un baño de zincado y un baño de ácido pirofosfórico. Un baño preferible es un baño ácido. Además, el chapado con aleación de zinc puede depositarse en cualquier baño alcalino, tal como un baño de cloruro de amonio y un baño de quelato orgánico.

- 35 Entonces, como el chapado con aleación de zinc, se realiza chapado con aleación de zinc-hierro, chapado con aleación de zinc-níquel, chapado con aleación de zinc-cobalto, chapado con aleación de estaño-zinc y así sucesivamente. El chapado con aleación preferible es el chapado con aleación de zinc-níquel. El chapado con zinc o aleación de zinc depositado sobre el material base puede tener cualquier espesor, que puede ser de 1  $\mu\text{m}$  o mayor y preferiblemente de 5 a 25  $\mu\text{m}$ .

- 40 En la presente invención, el chapado con zinc o aleación de zinc se deposita sobre el material base de la manera mencionada anteriormente, después se lleva a cabo el pretratamiento apropiado según sea necesario, tal como lavado con agua o lavado con agua seguido de un tratamiento de activación con ácido nítrico y posteriormente el tratamiento de conversión química se lleva a cabo en un método tal como un tratamiento de inmersión, usando un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención.

- 45 El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente de la presente invención no contiene sustancialmente iones cromo hexavalente sino que contiene iones cromo trivalente, iones zirconio, iones nitrato y sílice coloidal de cadena, la razón molar de iones cromo trivalente a iones zirconio es de 0,1 a 4 y el pH del líquido de tratamiento es de 2,5 a 5,0.

Un compuesto de cromo trivalente que proporciona los iones cromo trivalente no está particularmente limitado, sino que es preferiblemente soluble en agua. Los ejemplos del compuesto de cromo trivalente incluyen sales de cromo trivalente tales como cloruro de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, fosfato de cromo y acetato de cromo, en

lugar de ello, los iones de cromo hexavalente de un cromato o dicromato pueden reducirse a iones cromo trivalentes con un agente reductor. Estos compuestos de cromo trivalente pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. El contenido de iones cromo trivalente en el líquido de tratamiento es de 2 a 200 mmol/l, preferiblemente de 5 a 100 mmol/l y, más preferiblemente, de 10 a 80 mmol/l. Ajustando el contenido de iones cromo trivalente en este intervalo, puede obtenerse una resistencia a la corrosión excelente. Además, en la presente invención, el uso de cromo trivalente a tal intervalo de concentración bajo es ventajoso desde un punto de vista del tratamiento de agua residual y un punto de vista económico.

Un compuesto de zirconio que proporciona los iones zirconio no está particularmente limitado, pero es preferiblemente soluble en agua. Los ejemplos del compuesto de zirconio incluyen: compuestos de zirconio inorgánicos o sales de los mismos tales como nitrato de zirconio, oxinitrato de zirconio, amonio nitrato zirconio, cloruro de zirconilo, sulfato de zirconilo, carbonato de zirconio, amonio carbonato de zirconilo, carbonato de potasio de zirconilo, carbonato de sodio de zirconilo, carbonato de litio de zirconilo y ácido zirconio fluorhídrico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) y sales del mismo (por ejemplo, una sal de sodio, una sal de potasio, una sal de litio y una sal de amonio); y compuestos de zirconio orgánicos tales como acetato de zirconilo, lactato de zirconio, tartrato de zirconio, malato de zirconio y citrato de zirconio. Los compuestos de zirconio preferibles son un ácido zirconio fluorhídrico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) y sales del mismo, por ejemplo una sal de sodio, una sal de potasio, una sal de litio y una sal de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6]$  del ácido zirconio fluorhídrico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ). Estos compuestos de zirconio pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. El contenido de iones zirconio en el líquido de tratamiento es de 1 a 300 mmol/l, preferiblemente de 2 a 150 mmol/l y, más preferiblemente, de 5 a 50 mmol/l. Ajustando el contenido de iones zirconio en tal intervalo, puede obtenerse una resistencia a la corrosión excelente.

Además, en la presente invención, una razón molar de iones cromo trivalente a iones zirconio (iones cromo trivalente/iones zirconio) es de 0,1 a 4, preferiblemente de 0,2 a 3,5 y, más preferiblemente, de 0,3 a 3. Ajustando la razón molar de iones cromo trivalente a iones zirconio en tal intervalo, puede obtenerse un revestimiento de conversión química con excelente aspecto y resistencia a la corrosión.

Un compuesto de ácido nítrico que proporciona los iones nitrato no está particularmente limitado, pero es preferiblemente soluble en agua. Los ejemplos del compuesto de ácido nítrico incluyen ácido nítrico, nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de litio y similares. Estos compuestos de ácido nítrico pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. El contenido de iones nitrato en el líquido de tratamiento es de 30 a 400 mmol/l, preferiblemente de 40 a 300 mmol/l y, más preferiblemente, de 50 a 200 mmol/l. Ajustando el contenido de iones nitrato en tal intervalo, puede obtenerse un aspecto y resistencia a la corrosión excelentes.

En la presente invención, como se describe en la Fig. 1, la sílice coloidal de cadena es sílice coloidal de cadena en la que de varias a docenas de partículas primarias de la sílice coloidal están unidas en una forma de cadena a diferencia de la sílice coloidal esférica que se usa normalmente. La sílice coloidal de cadena puede ser una cadena lineal o cadena ramificada. El tamaño de partícula promedio de las partículas primarias de la sílice coloidal es preferiblemente de 5 a 20 nm y, más preferiblemente de 10 a 15 nm. En la sílice coloidal de cadena, las partículas primarias están unidas preferiblemente en un eslabón que tiene una longitud de 20 a 200 nm y, más preferiblemente, en un eslabón que tiene una longitud de 40 a 100 nm. En este caso, la longitud de la sílice coloidal de cadena es la longitud total de la cadena de la cadena principal y la longitud de la cadena ramificada. El tamaño de la sílice coloidal de cadena es de 20 a 200 nm de longitud. Estas clases de sílice coloidal de cadena pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. La concentración de la sílice de cadena es de 25 a 600 mmol/l, preferiblemente de 30 a 450 mmol/l y, más preferiblemente, de 40 a 300 mmol/l. Ajustando el contenido de la sílice coloidal de cadena en tal intervalo, puede obtenerse un aspecto y resistencia a la corrosión excelentes. Tal sílice coloidal de cadena está disponible en el mercado. Por ejemplo, ST-UP y ST-OUP fabricadas por Nissan Chemical Industries, Ltd., y similares.

El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención puede formar un revestimiento con excelente resistencia a la corrosión solo en la superficie del chapado con zinc o aleación de zinc, incluso in contener iones cobalto. Sin embargo, el líquido de tratamiento puede contener además iones cobalto. En el caso donde los iones cobalto están contenidos, el contenido de los mismos preferiblemente es de 300 mmol/l o menos, más preferiblemente 100 mmol/l o menos, e incluso más preferiblemente 50 mmol/l o menos. Un compuesto de cobalto que proporciona iones cobalto no está particularmente limitado pero preferiblemente es soluble en agua. Son ejemplos del compuesto de cobalto nitrato de cobalto, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto y similares. Estos compuestos de cobalto pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

El líquido del tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención puede contener además iones fluoruro. El contenido de iones fluoruro es preferiblemente de 6 a 1800 mmol/l y, más preferiblemente, de 30 a 300 mmol/l. El ion fluoruro sirve como contraion del ion zirconio y los iones fluoruro con el contenido ajustado en tal intervalo pueden estabilizar los iones zirconio.

Un compuesto que contiene flúor que proporciona los iones fluoruro no está particularmente limitado. Los ejemplos del compuesto que contiene flúor incluyen ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico, fluoruro de amonio, fluoruro de

zirconio, ácido hexafluorozircónico o una sal del mismo, y es preferible ácido hexafluorozircónico o la sal del mismo. Estos compuestos que contienen flúor pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

5 El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención puede contener además un ácido carboxílico soluble en agua o una sal del mismo. El contenido del ácido carboxílico soluble en agua o la sal del mismo es preferiblemente de 0,1 g/l a 10 g/l, más preferiblemente 0,5 g/l a 8 g/l e incluso más preferiblemente 1 g/l a 5 g/l. El ácido carboxílico soluble en agua o la sal del mismo con el contenido ajustado en tal intervalo puede estabilizar los iones cromo trivalentes formando un complejo con los iones cromo trivalentes. Preferiblemente, la razón molar de los iones cromo trivalentes al ácido carboxílico soluble en agua o la sal del mismo es de 0,5 a 1,5, ambos inclusive.

10 El ácido carboxílico soluble en agua no está particularmente limitado. Ejemplos del mismo incluyen ácidos dicarboxílicos que pueden representarse mediante  $R_1-(COOH)_2$  [ $R_1 = C_0$  a  $C_8$ ], tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido subérico, y se prefieren el ácido oxálico y el ácido malónico, donde  $R_1 = C_0$  y  $C_1$ , respectivamente. Los ejemplos de la sal del ácido carboxílico soluble en agua incluyen sales de metales alcalinos tales como potasio y sodio, sales de metales alcalinotérreos tales como calcio y magnesio y sales de amonio. Estos ácidos carboxílicos solubles en agua o sales de los mismos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención puede contener, además, una sal de metal soluble en agua que contiene un metal seleccionado del grupo que consiste en Zn, Al, Ti, Mo, V, Ce y W.

20 Un ejemplo de la sal de metal soluble en agua es  $K_2TiF_6$  o similares. Estas sales de metal solubles en agua pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. El contenido de la sal de metal soluble en agua es preferiblemente de 0,1 g/l a 1,5 g/l y, más preferiblemente de 0,2 g/l a 1,0 g/l.

El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención puede contener además un compuesto de fósforo.

25 Un ejemplo del compuesto de fósforo es  $NaH_2PO_2$  (hipofosfito de sodio) o similares. Estos compuestos de fósforo pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más clases. El contenido del compuesto de fósforo es preferiblemente de 0,01 g/l a 1,0 g/l y, más preferiblemente de 0,1 g/l a 0,5 g/l.

30 El líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención tiene un pH en un intervalo de 2,5 a 5,0, preferiblemente un intervalo de 3,0 a 4,5 y, más preferiblemente, un intervalo de 3,0 a 4,0. Para ajustar el pH dentro de tal intervalo, es posible usar un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o ácido nítrico, un ácido orgánico o un agente alcalino tal como amoniaco, sal de amonio, álcali cáustico, carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de amonio. Ajustando el pH dentro de tal intervalo, puede obtenerse un aspecto y resistencia a la corrosión excelentes.

35 En el líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención, el resto distinto de los componentes anteriores es agua.

40 Como un método para formar un revestimiento de conversión química de cromo trivalente sobre un chapado con zinc o aleación de zinc usando el líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención, puede aplicarse cualquier método conocido públicamente que no esté particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse un método tal como inmersión para poner el material base chapado con zinc o aleación de zinc en contacto con el líquido de tratamiento de conversión química. En el caso de la inmersión, la temperatura del líquido de tratamiento de conversión química durante el tratamiento es preferiblemente de 20 a 60°C y, más preferiblemente de 30 a 40°C. El periodo de inmersión es preferiblemente de 5 a 600 segundos y, más preferiblemente, de 30 a 300 segundos. En este caso, para activar la superficie chapada con zinc o aleación de zinc, el material base puede sumergirse en una disolución diluida de ácido nítrico (tal como ácido nítrico al 5%), una disolución diluida de ácido sulfúrico, una disolución diluida de ácido clorhídrico, una disolución diluida de ácido fluorhídrico, o similares, antes del tratamiento de conversión química con cromo trivalente. Las condiciones y operaciones de tratamiento distintas de las mencionadas anteriormente pueden determinarse y llevarse a cabo según con el método de tratamiento con cromato hexavalente convencional.

50 El revestimiento de conversión química de cromo trivalente formado sobre el chapado con zinc o aleación de zinc usando el líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente para una base de zinc o aleación de zinc de la presente invención contiene cromo trivalente, zirconio y sílice de cadena, pero no contiene cromo hexavalente.

A continuación, la presente invención se describe usando Ejemplos y Ejemplos Comparativos. La presente invención no debe considerarse limitada a estos ejemplos.

### Ejemplos

55 Los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos 1 a 4 Comparativos usaron, como una muestra de ensayo de chapado con zinc,

una plancha de acero mate con un tamaño de 0,5 x 50 x 70 mm chapada con zinc en un baño de zincado (NZ-98 fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.) con un espesor de 9 a 10 µm. La muestra de ensayo chapada con zinc se sumergió en una disolución acuosa de ácido nítrico al 5% a temperatura ambiente durante 10 segundos y después se enjuagó minuciosamente con agua corriente del grifo para limpiar la superficie. A continuación, la muestra de ensayo chapada con zinc se sometió al tratamiento de conversión química especificado a continuación. La muestra de ensayo después del tratamiento de conversión química se lavó minuciosamente con agua del grifo y agua con iones intercambiados y después se puso y secó en un horno de secado eléctrico mantenido a 80°C durante 10 minutos.

(Ejemplo 1)

- 10 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,7 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 35°C durante 60 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 5,4 g/l (9 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 27 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Fluorozirconato de potasio: 2,0 g/l (7 mmol/l en términos de iones Zr)

- 15 (C) Nitrato de amonio: 4,8 g/l (60 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 20,0 g/l (50 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 2)

- 20 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 45°C durante 40 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Fluoruro de zirconio al 40%: 7,8 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)

- 25 (C) Nitrato de sodio: 7,2 g/l (85 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ) Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 3)

- 30 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

- 35 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 4)

- 40 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 20 segundos.

(A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Fluorozirconato de potasio: 2,8 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de amonio: 8,0 g/l (100 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 108,0 g/l (270 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 5)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 11,9 g/l (en términos de ion  $\text{Cr}^{3+}$  20 mmol/l en términos de ion  $\text{NO}_3^-$  60 mmol/l).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 1,9 g/l (8 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Nitrato de sodio: 7,2 g/l (85 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(E) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 1 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 11,9 g/l (20 mmol/l en términos de Cr y 60 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de sodio: 3,4 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal esférica (diámetro de 10-15 nm): 26,5 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 2 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 2,0 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 8,1 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,2 g/l (9 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de sodio: 7,2 g/l (85 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 3 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 2,5 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 47,7 g/l (80 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 240 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Ácido oxálico dihidrato: 3,8 g/l (30 mmol/l en términos de ácido oxálico)

Ácido malónico: 3,1 g/l (30 mmol/l en términos de ácido malónico)

(E) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 48,0 g/l (120 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 4 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

- 5 (A) Sulfato de cromo al 40%: 9,8 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).  
 (B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,2 g/l (9 mmol/l en términos de iones Zr)  
 (C) Cloruro de cobalto hexahidrato: 4,1 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co).  
 (D) Ácido oxálico dihidrato: 3,8 g/l (30 mmol/l en términos de ácido oxálico)  
 Ácido malónico: 3,1 g/l (30 mmol/l en términos de ácido malónico)
- 10 (E) Sílice coloidal esférica (diámetro de 70-100 nm): 26,5 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

Los Ejemplos 6 a 10 y Ejemplos 5 y 6 Comparativos usaron, como una muestra de ensayo chapada con zinc, una plancha de acero mate con un tamaño de 0,5 x 50 x 70 mm chapada con zinc en un baño ácido (EZ-985CS fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.) con un espesor de 9 a 13  $\mu\text{m}$ . La muestra de ensayo chapada con zinc se sumergió en una disolución acuosa de ácido nítrico al 5% a temperatura ambiente durante 10 segundos y después se enjuagó minuciosamente con agua corriente del grifo para limpiar la superficie. A continuación, la muestra de ensayo chapada con zinc se sometió al tratamiento de conversión química especificado más adelante. La muestra de ensayo después del tratamiento de conversión química se lavó minuciosamente con agua del grifo y agua con iones intercambiados y, después, se puso y se secó en el horno de secado eléctrico mantenido a 80°C durante 10 minutos.

(Ejemplo 6)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 45°C durante 40 segundos.

- 25 (A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )  
 (B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)  
 (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )  
 Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )  
 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

30 El resto es agua.

(Ejemplo 7)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

- 35 (A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )  
 (B) Fluorozirconato de potasio: 2,6 g/l (9 mmol/l en términos de iones Zr)  
 (C) Nitrato de sodio: 7,2 g/l (85 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).  
 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

40 (Ejemplo 8)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 20 segundos.

- (A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

- (B) Fluoruro de zirconio al 40%: 5,2 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)
  - (C) Nitrato de amonio: 8,0 g/l (100 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 107,9 g/l (270 mmol/l).
- El resto es agua.

5 (Ejemplo 9)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

- (A) Nitrato de cromo al 40%: 6,0 g/l (10 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 30 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
  - 10 (B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)
  - (C) Nitrato de amonio: 8,0 g/l (100 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).
- El resto es agua.

(Ejemplo 10)

- 15 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

- (A) Cloruro de cromo al 35%: 13,6 g/l (10 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).
  - (B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)
  - 20 (C) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - (D) Nitrato de sodio: 2,6 g/l (30 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - (E) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).
- El resto es agua.

25 (Ejemplo 5 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 2,0 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

- (A) Nitrato de cromo al 40%: 23,9 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 120 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - 30 (B) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
  - (C) Ácido oxálico dihidrato: 1,9 g/l (15 mmol/l en términos de ácido oxálico).
  - Ácido malónico: 1,6 g/l (15 mmol/l en términos de ácido malónico).
  - (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 10-15 nm): 26,5 g/l (100 mmol/l).
- El resto es agua.

35 (Ejemplo 6 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

- (A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).
- 40 (B) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
- (C) Ácido malónico: 6,2 g/l (60 mmol/l en términos de ácido malónico).

(D) Nitrato de sodio: 1,7 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(E) Sílice coloidal esférica (diámetro de 70-100 nm): 26,5 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

- 5 Los Ejemplos 11 y 12 y los Ejemplos 7 y 8 Comparativos usaron, como una muestra de ensayo chapada con aleación de zinc-níquel, una lámina de acero mate con un tamaño de 0,5 x 50 x 70 mm chapada con una aleación de zinc-níquel en un baño de zincado (IZ-250 fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.) con un espesor de 9 a 10  $\mu\text{m}$ . La muestra de ensayo chapada con la aleación de zinc-níquel se sometió al tratamiento de conversión química especificado más adelante. La muestra de ensayo después del tratamiento de conversión química se lavó minuciosamente con agua del grifo y agua con iones intercambiados, y después se puso y secó en un horno de secado eléctrico mantenido a 80°C durante 10 minutos.

(Ejemplo 11)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

- 15 (A) Sulfato de cromo al 40%: 9,8 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 20,0 g/l (50 mmol/l).

El resto es agua.

- 20 (Ejemplo 12)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 6,0 g/l (10 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 30 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

- 25 (B) Fluoruro de zirconio al 40%: 10,4 g/l (20 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 7 Comparativo)

- 30 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

(A) Sulfato de cromo al 40%: 9,8 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)

- 35 (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

(D) Sílice coloidal esférica (diámetro de 10-15 nm): 13,3 g/l (50 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 8 Comparativo)

- 40 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 4,0 con sosa caustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 25°C durante 60 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

(C) Nitrato de sodio: 3,4 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

(D) Ácido oxálico dihidrato: 2,5 g/l (20 mmol/l en términos de ácido oxálico)

El resto es agua.

- 5 Los Ejemplos 13 a 17 y los Ejemplos 9 a 11 Comparativos usaron, como una muestra de ensayo chapada con zinc, una pinza del freno de disco (material FCD-450) chapada con zinc en un baño ácido (EZ-985CS fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.) con un espesor de 5 a 25  $\mu\text{m}$  (el espesor varía de una porción a otra). La muestra de ensayo chapada con zinc se sumergió en una disolución acuosa de ácido nítrico al 5% a temperatura ambiente durante 10 segundos y después se enjuagó minuciosamente con agua corriente del grifo para limpiar la superficie. A
- 10 continuación, la muestra de ensayo chapada con zinc se sometió al tratamiento de conversión química especificado más adelante. La muestra de ensayo después del tratamiento de conversión química se lavó minuciosamente con agua del grifo y agua con iones intercambiados y después se puso y se secó en un horno de secado eléctrico mantenido a 80°C durante 10 minutos.

(Ejemplo 13)

- 15 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 45°C durante 40 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

- 20 (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 14)

- 25 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Fluorozirconato de potasio: 2,6 g/l (9 mmol/l en términos de iones Zr)

- 30 (C) Nitrato de sodio: 7,2 g/l (85 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 15)

- 35 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 20 segundos.

(A) Sulfato de cromo al 40%: 8,8 g/l (18 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Fluoruro de zirconio al 40%: 5,2 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de amonio: 8,0 g/l (100 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

- 40 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 107,9 g/l (270 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 16)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se

ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 11,9 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 60 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)

5 (C) Nitrato de amonio: 8,0 g/l (100 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 64,0 g/l (160 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 17)

10 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica más adelante, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 13,6 g/l (30 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 3,6 g/l (15 mmol/l en términos de iones Zr)

Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

15 (C) Nitrato de sodio: 2,6 g/l (30 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )

(D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 9 Comparativo)

20 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con sosa cáustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 11,9 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 60 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)

(C) Nitrato de sodio: 3,4 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

25 (D) Sílice coloidal esférica (diámetro de 10-15 nm): 26,5 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 10 Comparativo)

30 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 2,0 con sosa cáustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 30 segundos.

(A) Nitrato de cromo al 40%: 23,9 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 120 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(B) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).

(C) Ácido oxálico dihidrato: 1,9 g/l (15 mmol/l en términos de ácido oxálico)

Ácido malónico: 1,6 g/l (15 mmol/l en términos de ácido malónico)

35 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 11 Comparativo)

40 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,5 con sosa cáustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 30°C durante 40 segundos.

(A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )

- (B) Hexafluorozirconato de amonio: 2,4 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)
- (C) Cloruro de cobalto hexahidrato: 4,1 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co)
- (D) Ácido malónico: 6,2 g/l (60 mmol/l en términos de ácido malónico)
- (E) Sílice coloidal esférica (diámetro de 40-100 nm): 26,4 g/l (100 mmol/l)

5 El resto es agua.

Los Ejemplos 18 y 19 y los Ejemplos 12 y 13 Comparativos usaron, como una muestra de ensayo de chapada con aleación de zinc-níquel, una pinza del freno de disco (material FC-450) chapada con una aleación de zinc-níquel en un baño ácido (IZA-2500 fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.) a un espesor de 5 a 25  $\mu\text{m}$  (el espesor varía de una porción a otra). La muestra de ensayo chapada con la aleación de zinc-níquel se sometió al tratamiento de conversión química especificado a continuación. La muestra de ensayo después del tratamiento de conversión química se lavó minuciosamente con agua del grifo y agua con iones intercambiados y después se puso y se secó en el horno de secado eléctrico mantenido a 80°C durante 10 minutos.

(Ejemplo 18)

15 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

- (A) Sulfato de cromo al 40%: 4,9 g/l (10 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ )
- (B) Hexafluorozirconato de amonio: 1,7 g/l (7 mmol/l en términos de iones Zr)
- (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
- 20 Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
- (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 20,0 g/l (50 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 19)

25 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con agua amoniacal. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

- (A) Nitrato de cromo al 40%: 3,0 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y 15 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
- (B) Fluoruro de zirconio al 40%: 5,2 g/l (10 mmol/l en términos de iones Zr)
- (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
- 30 (D) Sílice coloidal de cadena (diámetro de 40-100 nm): 40,0 g/l (100 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 12 Comparativo)

35 Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 3,0 con sosa cáustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 40°C durante 60 segundos.

- (A) Sulfato de cromo al 40%: 4,9 g/l (10 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).
- (B) Hexafluorozirconato de amonio: 1,7 g/l (7 mmol/l en términos de iones Zr)
- (C) Nitrato de amonio: 12,0 g/l (150 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).
- Nitrato de zinc hexahidrato: 0,75 g/l (5 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )
- 40 (D) Sílice coloidal esférica (diámetro de 10-15 nm): 13,3 g/l (50 mmol/l).

El resto es agua.

(Ejemplo 13 Comparativo)

Se preparó un líquido de tratamiento de conversión química como se especifica a continuación, y el pH del líquido se ajustó a 4,0 con sosa cáustica. Posteriormente, la muestra de ensayo anterior se sumergió en el líquido de tratamiento de conversión química a 25°C durante 60 segundos.

- 5 (A) Cloruro de cromo al 35%: 9,0 g/l (20 mmol/l en términos de iones  $\text{Cr}^{3+}$ ).  
 (B) Nitrato de cobalto hexahidrato: 5,0 g/l (17 mmol/l en términos de iones Co y 34 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ )  
 (C) Nitrato de sodio: 3,4 g/l (40 mmol/l en términos de iones  $\text{NO}_3^-$ ).  
 (D) Sílice coloidal dihidrato: 2,5 g/l (20 mmol/l en términos de ácido oxálico)  
 El resto es agua.

- 10 El aspecto de cada uno de los revestimientos de conversión química se evaluó desde los puntos de vista de tonalidad de color, uniformidad y brillo. Los criterios de evaluación para la tonalidad de color son los siguientes.

(Buena) Blanco plateado > Azul > Color de interferencia > Blanco (Mala)

Los criterios de evaluación para la uniformidad son los siguientes.

Buena: el revestimiento de conversión química de cromo trivalente tenía un acabado uniforme sin turbidez blanca.

- 15 Mala: el revestimiento de conversión química de cromo trivalente no tenía un acabado uniforme y tenía turbidez blanca.

Se llevó a cabo un ensayo de pulverización de sal (en lo sucesivo denominado como SST) según JIS Z-2371 sobre las muestras de ensayo después del tratamiento de conversión química, y se evaluó la resistencia a la corrosión usando un tiempo de generación de óxido blanco y un tiempo de generación de óxido rojo en unidades de 24 horas.

- 20 La Tabla 1 presenta los resultados de los Ejemplos 1 a 5, la Tabla 2 presenta los resultados de los Ejemplos 6 a 10, la Tabla 3 presenta los resultados de los Ejemplos 11 y 12, la Tabla 4 presenta los resultados de los Ejemplos 13 a 17, la Tabla 5 presenta los resultados de los Ejemplos 18 y 19, la Tabla 6 presenta los resultados de los Ejemplos 1 a 4 Comparativos, la Tabla 7 presenta los resultados de los Ejemplos 5 y 6 Comparativos, la Tabla 8 presenta los resultados de los Ejemplos 7 y 8 Comparativos y la Tabla 9 presenta los resultados de los Ejemplos 9 a 13 Comparativos.

- 25 [Tabla 1]

| Tabla 1                                                          | (Unidades: mmol/l)                 |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|
|                                                                  | Chapado con Zinc (Baño de Zincado) |      |      |      |      |
| [Ejemplo]                                                        | 1                                  | 2    | 3    | 4    | 5    |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) | 9                                  |      |      |      | 20   |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    | 20   |      |      |      |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |      | 18   | 18   |      |
| Fluorozirconato de Potasio (en términos de iones Zr)             | 7                                  |      |      | 10   |      |
| Fluoruro de Zirconio al 40% (en términos de iones Zr)            |                                    | 15   |      |      |      |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |                                    |      | 10   |      | 8    |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |      |      |      | 17   |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        | 50                                 | 100  | 160  | 270  | 160  |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |                                    | 85   |      |      | 85   |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        | 60                                 |      | 150  | 100  |      |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |                                    | 5    |      |      |      |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      | 87                                 | 90   | 150  | 100  | 179  |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   | 1,29                               | 1,33 | 1,80 | 1,80 | 2,50 |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |      |      |      |      |
| pH                                                               | 3,7                                | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  |
| Temperatura (°C)                                                 | 35                                 | 45   | 40   | 40   | 40   |
| Tiempo (Segundos)                                                | 60                                 | 40   | 30   | 20   | 30   |

| [Propiedades]                                               |                                    |                 |                 |                 |                 |                 |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Aspecto                                                     | Tonalidad de Color                 | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado |
|                                                             | Uniformidad                        | Buena           | Buena           | Buena           | Buena           | Buena           |
|                                                             | Brillo                             | Brillante       | Brillante       | Brillante       | Brillante       | Brillante       |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal) | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 408             | 456             | 600             | 648             | 648             |
|                                                             | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | 888             | 960             | >1000           | >1000           | >1000           |

[Tabla 2]

| Tabla 2                                                          |                                    | (Unidades: mmol/l)            |                 |                 |                 |                 |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                  |                                    | Chapado con Zinc (Baño Ácido) |                 |                 |                 |                 |
| [Ejemplo]                                                        |                                    | 6                             | 7               | 8               | 9               | 10              |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               |                 |                 | 10              |                 |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) | 20                                 |                               |                 |                 |                 | 30              |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               | 18              | 18              |                 |                 |
| Fluorozirconato de Potasio (en términos de iones Zr)             |                                    |                               | 9               |                 |                 |                 |
| Fluoruro de Zirconio al 40% (en términos de iones Zr)            |                                    |                               |                 | 10              |                 |                 |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          | 10                                 |                               |                 |                 | 15              | 15              |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                               |                 |                 |                 | 17              |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        | 100                                | 160                           | 270             | 160             | 100             |                 |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |                                    | 85                            |                 |                 |                 | 30              |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        | 150                                |                               | 100             | 100             |                 |                 |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          | 5                                  |                               |                 |                 |                 |                 |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      | 155                                | 85                            | 100             | 130             | 64              |                 |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   | 2,00                               | 2,00                          | 1,80            | 0,67            | 2,00            |                 |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |                               |                 |                 |                 |                 |
| pH                                                               |                                    | 3,5                           | 3,5             | 3,5             | 3,5             | 3,5             |
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                               |                                    | 45                            | 40              | 40              | 40              | 40              |
| Tiempo (Segundos)                                                |                                    | 40                            | 30              | 20              | 30              | 30              |
| [Propiedades]                                                    |                                    |                               |                 |                 |                 |                 |
| Aspecto                                                          | Tonalidad de Color                 | Blanco plateado               | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado |
|                                                                  | Uniformidad                        | Buena                         | Buena           | Buena           | Buena           | Buena           |
|                                                                  | Brillo                             | Brillante                     | Brillante       | Brillante       | Brillante       | Brillante       |
| Resistencia a la Corrosión                                       | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 600                           | 624             | 528             | 624             | 624             |
|                                                                  | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | >1000                         | >1000           | >1000           | >1000           | >1000           |

[Tabla 3]

| Tabla 3                                                          |    | (Unidad: mmol/l)  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|-------------------|----|
|                                                                  |    | Chapado con Zn-Ni |    |
| [Ejemplo]                                                        |    | 11                | 12 |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |    |                   | 10 |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |    |                   |    |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) | 20 |                   |    |
| Fluorozirconato de Potasio (en términos de iones Zr)             |    |                   |    |
| Fluoruro de Zirconio al 40% (en términos de iones Zr)            |    |                   | 20 |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          | 15 |                   |    |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |    |                   |    |

|                                                             |                                  |                 |                 |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)   |                                  | 50              | 100             |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )    |                                  |                 |                 |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )   |                                  | 150             | 150             |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )     |                                  | 5               |                 |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                 |                                  | 155             | 180             |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)              |                                  | 1,33            | 0,50            |
| [Condiciones de Tratamiento]                                |                                  |                 |                 |
| pH                                                          |                                  | 3,0             | 3,0             |
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                          |                                  | 40              | 40              |
| Tiempo (Segundos)                                           |                                  | 60              | 60              |
| [Propiedades]                                               |                                  |                 |                 |
| Aspecto                                                     | Tonalidad de Color               | Blanco plateado | Blanco plateado |
|                                                             | Uniformidad                      | Buena           | Buena           |
|                                                             | Brillo                           | Brillante       | Brillante       |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal) | Generación de Blanco (Horas)     | 792             | 720             |
|                                                             | Generación de Óxido Rojo (Horas) | >1200           | >1200           |

[Tabla 4]

| Tabla 4                                                          |                                    | (Unidad: mmol/l)              |                 |                 |                 |                 |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                  |                                    | Chapado con Zinc (Baño Ácido) |                 |                 |                 |                 |
| [Ejemplo]                                                        |                                    | 13                            | 14              | 15              | 16              | 17              |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               |                 |                 | 20              |                 |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    | 20                            |                 |                 |                 | 30              |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               | 18              | 18              |                 |                 |
| Fluorozirconato de Potasio (en términos de iones Zr)             |                                    |                               | 9               |                 |                 |                 |
| Fluoruro de Zirconio al 40% (en términos de iones Zr)            |                                    |                               |                 | 10              |                 |                 |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |                                    | 10                            |                 |                 | 15              | 15              |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                               |                 |                 |                 | 17              |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        |                                    | 100                           | 160             | 270             | 160             | 100             |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |                                    |                               | 85              |                 |                 | 30              |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        |                                    | 150                           |                 | 100             | 100             |                 |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |                                    | 5                             |                 |                 |                 |                 |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      |                                    | 155                           | 85              | 100             | 160             | 64              |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   |                                    | 2,00                          | 2,00            | 1,80            | 1,33            | 2,00            |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |                               |                 |                 |                 |                 |
| pH                                                               |                                    | 3,5                           | 3,5             | 3,5             | 3,5             | 3,5             |
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                               |                                    | 45                            | 40              | 40              | 40              | 40              |
| Tiempo (Segundos)                                                |                                    | 40                            | 30              | 20              | 30              | 30              |
| [Propiedades]                                                    |                                    |                               |                 |                 |                 |                 |
| Aspecto                                                          | Tonalidad de Color                 | Blanco plateado               | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado | Blanco plateado |
|                                                                  | Uniformidad                        | Buena                         | Buena           | Buena           | Buena           | Buena           |
|                                                                  | Brillo                             | Brillante                     | Brillante       | Brillante       | Brillante       | Brillante       |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal)      | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 336                           | 384             | 408             | 504             | 480             |
|                                                                  | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | 792                           | 816             | 840             | 936             | 960             |

[Tabla 5]

| Tabla 5                                                          |                                    | (Unidad: mmol/l) |                 |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------|
| [Ejemplo]                                                        |                                    | 18               | 19              |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                  | 5               |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                  |                 |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    | 10               |                 |
| Fluorozirconato de Potasio (en términos de iones Zr)             |                                    |                  |                 |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |                                    | 7                |                 |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                  |                 |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        |                                    | 50               | 100             |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |                                    |                  |                 |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        |                                    | 150              | 150             |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |                                    | 5                |                 |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      |                                    | 155              | 165             |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   |                                    | 1,43             | 0,50            |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |                  |                 |
| pH                                                               |                                    | 3,0              | 3,0             |
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                               |                                    | 40               | 40              |
| Tiempo (Segundos)                                                |                                    | SO               | 60              |
| [Propiedades]                                                    |                                    |                  |                 |
| Aspecto                                                          | Tonalidad de Color                 | Blanco plateado  | Blanco plateado |
|                                                                  | Uniformidad                        | Buena            | Buena           |
|                                                                  | Brillo                             | Brillante        | Brillante       |
| Resistencia a la Corrosión<br>(Ensayo de Pulverización de Sal)   | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 720              | 648             |
|                                                                  | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | >1200            | >1200           |

[Tabla 6]

| Tabla 6                                                          |  | (Unidad: mmol/l)                   |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------|------|------|------|
|                                                                  |  | Chapado con Zinc (Baño de Zincado) |      |      |      |
| [Ejemplo Comparativo]                                            |  | 1                                  | 2    | 3    | 4    |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  | 20                                 |      | 80   |      |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  |                                    | 18   |      |      |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  |                                    |      |      | 20   |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |  | 10                                 | 9    | 10   | 9    |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |  |                                    |      | 17   |      |
| Cloruro de Cobalto (en términos de iones Co)                     |  |                                    |      |      | 17   |
| Ácido Oxálico                                                    |  |                                    |      | 30   | 30   |
| Ácido Malónico                                                   |  |                                    |      | 30   | 30   |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 10-15 nm)       |  | 100                                |      |      |      |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 70-100 nm)      |  |                                    |      |      | 100  |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        |  |                                    | 160  | 120  |      |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        |  |                                    |      |      |      |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |  |                                    |      |      |      |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |  | 40                                 | 85   |      |      |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      |  | 100                                | 85   | 274  | 0    |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   |  | 2,00                               | 2,00 | 8,00 | 2,22 |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |  |                                    |      |      |      |
| pH                                                               |  | 3,5                                | 2,0  | 2,5  | 3,5  |
| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                               |  | 30                                 | 30   | 30   | 40   |
| Tiempo (Segundos)                                                |  | 40                                 | 40   | 40   | 30   |
| [Propiedades]                                                    |  |                                    |      |      |      |

| Aspecto                                                     | Tonalidad de Color                 | Blanco          | Color Estructural | Color Estructural | Blanco       |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------|
|                                                             | Uniformidad                        | Mala            | Mala              | Mala              | Mala         |
|                                                             | Brillo                             | Menos Brillante | No Brillante      | Menos Brillante   | No Brillante |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal) | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 168             | 192               | 120               | 168          |
|                                                             | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | 360             | 384               | 288               | 384          |

[Tabla 7]

| Tabla 7                                                          |                                    | (Unidad: mmol/l)              |              |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------|
|                                                                  |                                    | Chapado con Zinc (Baño Ácido) |              |
| [Ejemplo Comparativo]                                            |                                    | 5                             | 6            |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    | 40                            |              |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               | 20           |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |                                    |                               |              |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |                                    |                               |              |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    | 17                            | 17           |
| Cloruro de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                               |              |
| Ácido Oxálico                                                    |                                    | 15                            |              |
| Ácido Malónico                                                   |                                    | 15                            | 60           |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 10-15 nm)       |                                    | 100                           |              |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 70-100 nm)      |                                    |                               | 100          |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        |                                    |                               |              |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        |                                    |                               |              |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |                                    |                               |              |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )         |                                    |                               | 20           |
| Total iones $\text{NO}_3^-$                                      |                                    | 154                           | 54           |
| iones $\text{Cr}^{3+}$ /iones Zr (Razón Molar)                   |                                    | -                             | -            |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |                               |              |
| pH                                                               |                                    | 2,0                           | 3,5          |
| Temperatura (°C)                                                 |                                    | 40                            | 30           |
| Tiempo (Segundos)                                                |                                    | 30                            | 40           |
| [Propiedades]                                                    |                                    |                               |              |
| Aspecto                                                          | Tonalidad de Color                 | Color estructural             | Blanco       |
|                                                                  | Uniformidad                        | Mala                          | Mala         |
|                                                                  | Brillo                             | No Brillante                  | No Brillante |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal)      | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 192                           | 168          |
|                                                                  | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | 384                           | 288          |

[Tabla 8]

| Tabla 8                                                          |  | (Unidad: mmol/l)  |    |
|------------------------------------------------------------------|--|-------------------|----|
|                                                                  |  | Chapado con Zn-Ni |    |
| [Ejemplo Comparativo]                                            |  | 7                 | 8  |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  |                   |    |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  |                   | 20 |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones $\text{Cr}^{3+}$ ) |  | 20                |    |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |  | 15                |    |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |  |                   | 17 |
| Cloruro de Cobalto (en términos de iones Co)                     |  |                   |    |
| Ácido Oxálico                                                    |  |                   | 20 |
| Ácido Malónico                                                   |  |                   |    |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 10-15 nm)       |  | 50                |    |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 70-100 nm)      |  |                   |    |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula de 40-100 nm)     |  |                   |    |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )        |  | 150               |    |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones $\text{NO}_3^-$ )          |  | 5                 |    |

|                                                             |                                    |              |           |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------|
| Nitrato de Sodio (en términos de iones NO <sub>3</sub> -)   |                                    |              | 40        |
| Total iones NO <sub>3</sub> -                               |                                    | 155          | 74        |
| iones Cr <sup>3+</sup> /iones Zr (Razón Molar)              |                                    | 1,4          | -         |
| [Condiciones de Tratamiento]                                |                                    |              |           |
| pH                                                          |                                    | 3,0          | 4,0       |
| Temperatura (°C)                                            |                                    | 40           | 25        |
| Tiempo (Segundos)                                           |                                    | 60           | 60        |
| [Propiedades]                                               |                                    |              |           |
| Aspecto                                                     | Tonalidad de Color                 | Blanco       | Azul      |
|                                                             | Uniformidad                        | Mala         | Buena     |
|                                                             | Brillo                             | No Brillante | Brillante |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal) | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 720          | 720       |
|                                                             | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | >1200        | >1200     |

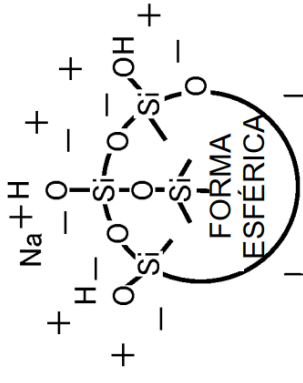
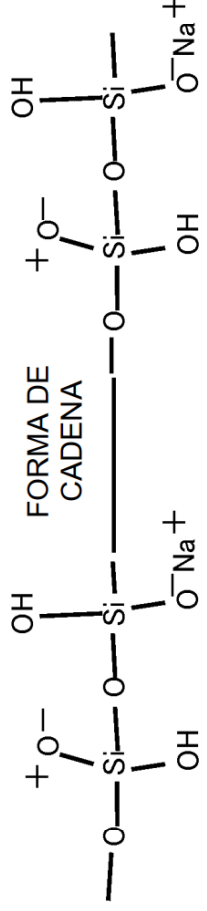
[Tabla 9]

|                                                                  |                                    | Chapado con Zinc<br>(Baño Ácido) |                   |              | Chapado<br>con Zn-Ni |           |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------|----------------------|-----------|
| [Ejemplo Comparativo]                                            |                                    | 9                                | 10                | 11           | 12                   | 13        |
| Nitrato de Cromo al 40% (en términos de iones Cr <sup>3+</sup> ) |                                    | 20                               | 40                |              |                      |           |
| Cloruro de Cromo al 35% (en términos de iones Cr <sup>3+</sup> ) |                                    |                                  |                   | 20           |                      | 20        |
| Sulfato de Cromo al 40% (en términos de iones Cr <sup>3+</sup> ) |                                    |                                  |                   |              | 10                   |           |
| Hexafluorozirconato de Amonio (en términos de iones Zr)          |                                    | 10                               |                   | 10           | 7                    |           |
| Nitrato de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                                  | 17                |              |                      | 17        |
| Cloruro de Cobalto (en términos de iones Co)                     |                                    |                                  |                   | 17           |                      |           |
| Ácido Oxálico                                                    |                                    |                                  | 15                |              |                      | 20        |
| Ácido Malónico                                                   |                                    |                                  | 15                | 60           |                      |           |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 10-15 nm)       |                                    | 100                              |                   |              | 50                   |           |
| Sílice Coloidal Esférica (Tamaño de Partícula de 70-100 nm)      |                                    |                                  |                   | 100          |                      |           |
| Sílice Coloidal de Cadena (Tamaño de Partícula 40-100 nm)        |                                    |                                  | 100               |              |                      |           |
| Nitrato de Amonio (en términos de iones NO <sub>3</sub> -)       |                                    |                                  |                   |              | 150                  |           |
| Nitrato de Zinc (en términos de iones NO <sub>3</sub> -)         |                                    |                                  |                   |              | 5                    |           |
| Nitrato de Sodio (en términos de iones NO <sub>3</sub> -)        |                                    | 40                               |                   |              |                      | 40        |
| Total iones NO <sub>3</sub> -                                    |                                    | 100                              | 154               | 0            | 155                  | 74        |
| iones Cr <sup>3+</sup> /iones Zr (Razón Molar)                   |                                    | 2,00                             | -                 | 2,00         | 1,4                  | -         |
| [Condiciones de Tratamiento]                                     |                                    |                                  |                   |              |                      |           |
| pH                                                               |                                    | 3,5                              | 2,0               | 3,5          | 3,0                  | 4,0       |
| Temperatura (°C)                                                 |                                    | 30                               | 40                | 30           | 40                   | 25        |
| Tiempo (Segundos)                                                |                                    | 40                               | 30                | 40           | 60                   | 60        |
| [Propiedades]                                                    |                                    |                                  |                   |              |                      |           |
| Aspecto                                                          | Tonalidad de Color                 | Blanco                           | Color Estructural | Blanco       | Blanco               | Azul      |
|                                                                  | Uniformidad                        | Mala                             | Mala              | Mala         | Mala                 | Buena     |
|                                                                  | Brillo                             | No Brillante                     | No Brillante      | No Brillante | No Brillante         | Brillante |
| Resistencia a la Corrosión (Ensayo de Pulverización de Sal)      | Generación de Óxido Blanco (Horas) | 192                              | 192               | 168          | 720                  | 720       |
|                                                                  | Generación de Óxido Rojo (Horas)   | 384                              | 384               | 288          | >1200                | >1200     |

**REIVINDICACIONES**

1. Un líquido de tratamiento de conversión química de cromo trivalente exento de cromo hexavalente para zinc o aleación de zinc que comprende iones cromo trivalente, iones zirconio, iones nitrato, y sílice coloidal de cadena, en donde
- 5 el pH del líquido de tratamiento es de 2,5 a 5,0; y  
una razón molar de iones cromo trivalente a iones zirconio (iones cromo trivalente/iones zirconio) es de 0,1 a 4.
2. El líquido de tratamiento de conversión química según la reivindicación 1, en donde el líquido de tratamiento tiene una concentración de ion cromo trivalente en un intervalo de 2 a 200 mmol/l y una concentración de ion zirconio en un intervalo de 1 a 300 mmol/l.
- 10 3. El líquido de tratamiento de conversión química según la reivindicación 1 o 2, en donde el líquido de tratamiento tiene una concentración de sílice coloidal de cadena en un intervalo de 25 a 600 mmol/l.
4. El líquido de tratamiento de conversión química según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el líquido de tratamiento tiene una concentración de ion nitrato en un intervalo de 30 a 400 mmol/l.
- 15 5. El líquido de tratamiento de conversión química según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el líquido de tratamiento no contiene iones cobalto.
6. Un método de tratamiento de conversión química que comprende poner en contacto el líquido de tratamiento de conversión química según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con una superficie de zinc o aleación de zinc.

FIG.1

| TIPO               | CONVENCIONAL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | MUY RESISTENTE A LA CORROSIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SÍLICE             | SÍLICE COLOIDAL ESFÉRICA<br>(GENERAL)<br>TAMAÑO PARTÍCULA : 10 ~ 20 nm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | SÍLICE COLOIDAL DE CADENA<br>TAMAÑO DE PARTÍCULA: 60 ~ 80 nm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| IMAGEN ILUSTRATIVA |  <p>Diagram illustrating the structure of a conventional spherical silica colloid particle. The particle is shown as a spherical cluster of silicon (Si) and oxygen (O) atoms, with a central core and a surrounding layer of water molecules (H<sub>2</sub>O) and sodium ions (Na<sup>+</sup>). The overall size is indicated as 10 ~ 20 nm.</p> |  <p>Diagram illustrating the structure of a chain-like silica colloid particle. The particle is shown as a linear chain of silicon (Si) and oxygen (O) atoms, with hydroxyl groups (OH) and sodium ions (Na<sup>+</sup>) attached to the chain. The overall size is indicated as 60 ~ 80 nm.</p> |