



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 403**

51 Int. Cl.:  
**C25D 11/24** (2006.01)  
**C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05851693 .1**  
96 Fecha de presentación : **14.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1853750**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Procedimiento para sellar aluminios anodizados con ácido fosfórico.**

30 Prioridad: **15.02.2005 US 58533**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.10.2011**

73 Titular/es: **The United States of America as  
Represented by the Secretary of The Navy  
Building 435, Suite A  
Naval Air Warfare Center Aircraft Division  
47076 Lilj  
Patuxent River, Maryland 20670-1550, US**

72 Inventor/es: **Matzdorf, Craig, A.;**  
**Nickerson, William, C., Jr. y**  
**Beck, Erin, N.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 365 403 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

Procedimiento para sellar aluminios anodizados con ácido fosfórico.

**Origen de la invención**

5 La invención aquí descrita fue hecha por empleados del Gobierno de los Estados Unidos, y puede elaborarse y usarse por y para el Gobierno, con fines gubernamentales, sin el pago de ningún derecho por eso ni para eso.

**Antecedentes de la invención**

10 El documento US 6663700 se refiere a composiciones acuosas y a un procedimiento para el tratamiento posterior de sustratos metálicos revestidos, para proporcionar una identificación del color y mejorar las propiedades de adherencia, abrasión y resistencia a la corrosión, que comprende tratar los sustratos metálicos revestidos con una solución acuosa ácida que contiene un compuesto de cromo trivalente soluble en agua.

15 El documento EP 1378585 describe una composición, así como un procedimiento, para preparar un revestimiento de cromo trivalente resistente a la corrosión sobre sustratos metálicos, que comprende tratar los sustratos con una solución acuosa ácida, que está exenta de cromo hexavalente, que comprende un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, un compuesto de fluoruro soluble en agua, y un aditivo para dar unas propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión.

20 El documento US 5304257 se refiere a un procedimiento para preparar un revestimiento de cromo trivalente resistente a la corrosión sobre sustratos de aluminio y de aleaciones de aluminio (anodizado o no), que comprende tratar dichos sustratos con una solución acuosa ácida exenta de cromo hexavalente y que contiene un compuesto de cromo trivalente, un compuesto de fluoruro y una cantidad suficiente de un reactivo alcalino para mantener la solución acuosa a un pH que varía entre aproximadamente 4,0 y 5,5 para formar un revestimiento de cromo trivalente sobre dichos sustratos de aluminio.

25 El documento US 4084014 describe un procedimiento para sellar las porosidades de una capa superficial de óxido de aluminio formada por oxidación anódica sobre un artículo compuesto de aluminio (o aluminio anodizado), que comprende poner en contacto dicha capa superficial con una solución acuosa que incluye iones fosfato, iones cromo trivalente, una resina orgánica y puede incluir también cinc.

30 El documento US 6511532, que está considerado como la técnica anterior más próxima, describe una composición, así como un procedimiento, para el tratamiento posterior de aluminio anodizado y aleaciones de aluminio anodizado para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión, abrasión y unión por adherencia, que comprende sellar el aluminio anodizado y las aleaciones de aluminio anodizado con una solución acuosa ácida que contiene una sal de cromo trivalente soluble en agua, sin embargo, sin la adición de un compuesto de cinc divalente.

**Campo de la invención**

35 Esta invención se refiere a un procedimiento para depositar una película o un revestimiento sobre aluminio y sus aleaciones que se han anodizado en ácido fosfórico. El sistema de revestimiento comprende ácido fosfórico para anodizar los aluminios, un tratamiento posterior suplementario o revestimiento de sellado, óptimamente, una imprimación que favorezca la unión por adherencia u otros revestimientos suplementarios. Los revestimientos de aluminio anodizado en ácido fosfórico son muy porosos y, por lo tanto, tienen una inherente pobre resistencia a la corrosión. Estos revestimientos tienen, sin embargo, excelentes propiedades de adherencia. Por consiguiente, estos revestimientos de anodizado se beneficiarán del tratamiento posterior, o revestimiento de sellado, que potencia la protección contra la corrosión sin afectar desfavorablemente a las propiedades de adherencia. Las características de las prestaciones de esta invención permiten usar los revestimientos de anodizado en ácido fosfórico en aplicaciones sin pintar que en la actualidad son inviables; sustituir la anodización del aluminio en el ácido crómico y el tratamiento de ataque químico FPL, los cuales contienen cromatos, en aplicaciones sensibles a la fatiga que tienen tendencia a la corrosión, en todas las aplicaciones de unión por adherencia donde se hace la transición a imprimaciones de unión no cromadas; y en general, en aplicaciones de uso para reducir el desgaste por fatiga y el peso del recubrimiento comparado con otros revestimientos de anodización de uso general.

45 Esta invención se refiere a un procedimiento para tratar aluminio(s) anodizado(s) en ácido fosfórico con el fin de mantener y mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión. Más específicamente, esta invención se refiere al procedimiento de sellado de aluminio y aleaciones de aluminio anodizado en ácido fosfórico. El procedimiento del tratamiento posterior con cromo trivalente (TCP) (del inglés; trivalent chromium post-treatment) comprende una solución acuosa ácida que contiene cantidades eficaces de al menos un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, un hexafluorocirconato de metal alcalino, al menos un tetrafluoroborato y/o hexafluorosilicato de metal alcalino, al menos un compuesto de cinc divalente, y cantidades eficaces de espesantes solubles en agua y/o de agentes tensoactivos solubles en agua.

55 Los aluminios anodizados, por lo general, se sellan o se tratan posteriormente después del anodizado mediante procedimientos que emplean una diversidad de composiciones y procedimientos de sellado. Los actuales selladores

o tratamientos posteriores de alto rendimiento, para el aluminio anodizado, están basados en la química del cromo hexavalente. El cromo hexavalente es altamente tóxico y un conocido carcinógeno. Como resultado, las soluciones usadas para depositar estos revestimientos protectores y los revestimientos, *per se*, son tóxicos. Estas películas o revestimientos, sin embargo, producen buena adherencia y una resistencia a la corrosión mejorada respecto al aluminio anodizado. Habitualmente, los revestimiento de sellado se depositan sobre el revestimiento de anodizado a temperaturas elevadas, y se aplican normalmente mediante procedimientos de inmersión o rociado. Se pueden requerir tratamientos posteriores por parte de las especificaciones militares y comerciales que rigen cada uno de los revestimientos que va a ser tratado. Como tal, no hay una única especificación de "tratamiento posterior" para todos aluminios de anodización como lo hay para el aluminio con "revestimiento de conversión".

Además, las leyes medioambientales, decretos-leyes, y regulaciones laborales locales, de seguridad y sanitarias (OSH) (del inglés; occupational, safety, and health) están forzando a los usuarios militares y comerciales a la búsqueda de tratamientos exentos de cromo hexavalente. En el caso del aluminio anodizado, la película de anodización, y el metal base son relativamente no tóxicos. Con la adición del tratamiento con cromo hexavalente requerido, estos revestimientos llegan a ser tóxicos. Aunque algunas de las composiciones usadas para revestir el aluminio anodizado pueden no contener cromo hexavalente, sus prestaciones técnicas son inferiores a las de los revestimientos basados en cromo hexavalente. Además, el uso de tratamientos con cromo hexavalente se hace más caro a medida que las regulaciones se hacen más severas. Los costes pueden llegar a ser prohibitivos con las futuras restricciones impuestas por la EPA (Environmental Protection Agency) (Agencia de protección medioambiental). Por eso, aunque los tratamientos con cromo hexavalente existentes son destacados en cuanto a sus prestaciones técnicas, ya que proporcionan una protección contra la corrosión y unión por adherencia potenciadas, por ejemplo con revestimientos tales como pintura de bajo coste de aplicación, desde la perspectiva del coste del ciclo de vida, medioambiental y de las OSH, los revestimientos de cromo hexavalente son perjudiciales tanto para la gente como para el medio ambiente.

Con respecto a la unión por adherencia, se está poniendo en práctica la anodización en ácido fosfórico como una alternativa a la anodización en ácido crómico. Los revestimientos de anodización en ácido crómico proporcionan unas excelentes prestaciones de unión por adherencia, pero fallan al proteger adecuadamente al aluminio base de la corrosión. Mientras que los selladores de la anodización se aplican habitualmente a diversos revestimientos distintos para potenciar las prestaciones frente a la corrosión, generalmente no se aplican a revestimientos de anodización en ácido fosfórico debido a que las prestaciones de unión por adherencia se reducen significativamente. Como resultado, la protección frente a la corrosión de un revestimiento de anodizado en ácido fosfórico está proporcionada por las imprimaciones de unión para cromados o imprimaciones de uso general. Los revestimientos de anodización en ácido fosfórico son característicamente porosos, en forma de columnas, promoviendo de ese modo unas excelentes prestaciones de unión por adherencia. Sin embargo, la estructura porosa y en forma de columnas promueve también la corrosión haciendo que los revestimientos de anodización en ácido fosfórico tengan una particular dificultad para proteger contra la corrosión. Por ejemplo, los núcleos en forma de "panal" anodizados en ácido fosfórico, comúnmente usados en la aviación militar, se corroen rápidamente en servicio cuando su revestimiento protector se daña y, por lo general, se beneficiarán mucho de un sellador protector contra la corrosión que afecte negativamente a las características de unión por adherencia del revestimiento de anodización.

### Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para tratar posteriormente, o sellar, aluminio anodizado en ácido fosfórico, y sus aleaciones, a temperatura ambiente o superior, por ejemplo que abarque hasta 93°C. Más específicamente, esta invención se refiere al tratamiento posterior de aluminio anodizado en ácido fosfórico, y sus aleaciones, para mejorar la resistencia a la corrosión y mantener las propiedades de unión por adherencia, por ejemplo la adherencia de pinturas y similares. La composición para el tratamiento posterior con cromo trivalente (TCP) de esta invención comprende una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía entre 2,5 y 5,5, y preferiblemente entre 2,5 y 4,5, o entre 3,7 y 4,0; y, por litro de dicha solución ácida, de 0,01 a 22 gramos de un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, de 0,01 a 12 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de 0,0 a 12 de al menos un fluorocompuesto seleccionado del grupo consistente en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato de metal alcalino y diversas combinaciones o mezclas suyas en cualquier proporción, de 0,001 a 10 gramos de un compuesto de cinc divalente soluble en agua, de 0 a 10 gramos y, preferiblemente, de 0 a 2,0 gramos de al menos un espesante soluble en agua, y de 0 a 10, y preferiblemente de 0 a 2,0 gramos, de al menos un agente humectante o un agente tensioactivo no iónico, catiónico o aniónico soluble en agua.

Es, por lo tanto, un objeto de esta invención proporcionar una solución acuosa ácida que comprende un compuesto de cromo trivalente, un hexafluorocirconato de metal alcalino, y un tetrafluoroborato y/o hexafluorosilicato para tratar aluminio anodizado en ácido fosfórico y sus aleaciones, con el fin de mantener su adherencia y mejorar sus características de resistencia a la corrosión.

Es otro objeto de esta invención proporcionar una solución acuosa ácida estable que tenga un pH que varíe entre 2,5 y 5,5, que contenga cantidades eficaces de una sal de cromo trivalente y un hexafluorocirconato para sellar aluminio anodizado en ácido fosfórico y sus aleaciones anodizadas.

Es un objeto más de esta invención proporcionar una solución acuosa ácida estable, que tenga un pH que varíe entre 3,7 y 4,0, que contenga una sal de cromo trivalente y un hexafluorocirconato para tratar o sellar aluminio anodizado en ácido fosfórico y sus aleaciones anodizadas, a aproximadamente temperatura ambiente y superior, en la que dicha solución ácida contenga, sustancialmente, cromo no hexavalente.

- 5 Estos y otros objetos de la invención serán evidentes mediante la referencia a la descripción detallada cuando se considera junto con las Figuras 1-9 (fotos) que la acompañan.

### Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una foto de aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, sin tratamiento posterior, y después de una exposición durante 24 horas (1 día) al ensayo de niebla salina neutra (NSN), según ASTM-B 117.

- 10 La Figura 2 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 5 (inmersión durante 10 minutos a 24°C), y después de una exposición durante 96 horas (4 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

- 15 La Figura 3 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 6 (inmersión durante 10 minutos a 24°C), y después de una exposición durante 96 horas (4 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

La Figura 4 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 5 (10 minutos a 38°C), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

- 20 La Figura 5 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 7 (10 minutos a 38°C), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

La Figura 6 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 5 (40 minutos a temperatura ambiente (24°C)), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

- 25 La Figura 7 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 7 (40 minutos a temperatura ambiente (24°C)), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

- 30 La Figura 8 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 5 (5 minutos a 66°C), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

La Figura 9 es una foto de un aluminio 2024-T3, anodizado en ácido fosfórico, tratado posteriormente con la composición del Ejemplo 6 (5 minutos a 66°C), y después de una exposición durante 1000 horas (42 días) al ensayo de niebla salina neutra, según ASTM-B 117.

### Descripción detallada de la invención

- 35 Más específicamente, esta invención se refiere al procedimiento para usar una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía entre 2,5 y 5,5, y preferiblemente entre 2,5 y 4,5, o entre 3,7 y 4,0, para sellar aluminio anodizado en ácido fosfórico y sus aleaciones, para mantener su unión por adherencia y para mejorar sustancialmente las propiedades de resistencia a la corrosión del aluminio anodizado. El procedimiento comprende, preferiblemente, el uso de una solución acuosa ácida que comprende 0,01 a 22 gramos, y preferiblemente, de 4,0 a 8,0 gramos, por ejemplo 6  
40 gramos, de al menos un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, por ejemplo sulfato de cromo; 0,01 a 12 gramos, y preferiblemente 6,0 a 10 gramos, por ejemplo 8,0 gramos, de al menos un hexafluorocirconato de metal alcalino; 0,0 a 12, ó 0,001 a 12 gramos, y preferiblemente 0,12 a 1,2 gramos, por ejemplo 0,24 a 0,36 gramos, de al menos un fluorocompuesto seleccionado del grupo consistente en tetrafluoroboratos de metal alcalino, hexafluorosilicatos de metal alcalino y diversa mezclas o combinaciones suyas en cualquier proporción; y de 0,001 a 10 gramos, y preferiblemente 0,1 a 5,0, ó 1,0 a 2,0 gramos de al menos un compuesto de cinc divalente, como por ejemplo sul-  
45 fato de cinc.

- En algunos procedimientos, dependiendo de las características físicas del aluminio anodizado, por ejemplo el tamaño físico del sustrato anodizado, una característica es la adición de un espesante a la solución que ayude a la formación de una película óptima durante las aplicaciones por rociado o con un aplicador a mano, disminuyendo la  
50 evaporación de la solución. Esto también mitiga la formación de depósitos pulverulentos que degradan la adherencia de la pintura. Además, la adición de espesantes ayuda a la formación de la película apropiada durante aplicaciones en grandes áreas y mitiga el efecto diluyente del agua de enjuague que permanece sobre el sustrato durante el tratamiento procedente de las etapas previas. Este aditivo produce películas que no se rayan y tienen mejor coloración y protección contra la corrosión. Son conocidos los espesantes solubles en agua, como los compuestos de

celulosa, y pueden estar presentes en la solución acuosa ácida en cantidades que varían entre 0,0 y 10 gramos, y preferiblemente entre 0,0 y 2,0 gramos, y más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, por ejemplo 1,0 gramos por litro de la solución acuosa. Dependiendo de las características del aluminio anodizado, se puede añadir a la solución ácida una cantidad pequeña, pero eficaz, de al menos un agente humectante o un agente tensioactivo soluble en agua, en cantidades que varían entre 0,0 y 10 gramos, y preferiblemente entre 0,0 y 2,0 gramos, y más preferiblemente entre 0,5 y 1,5 gramos, por ejemplo 1,0 gramos por litro de solución ácida. Estos agentes humectantes o agentes tensioactivos solubles en agua son conocidos en la técnica anterior y se seleccionan del grupo consistente en agentes tensioactivos no iónicos, catiónicos o aniónicos.

El cromo trivalente se añade como un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, preferiblemente como una sal de cromo trivalente. Específicamente, en la formulación de las soluciones acuosas ácidas de esta invención, la sal de cromo se puede añadir a la solución, de forma conveniente, en su forma soluble en agua, en la que la valencia del cromo es +3. Por ejemplo, algunos de los compuestos preferidos de cromo se pueden preparar en solución en forma de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$  o  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ , y cualquiera de las mezclas o combinaciones de estos compuestos. Los sustratos de aluminio son o aluminio anodizado en ácido fosfórico o aleaciones de aluminio anodizado que contienen 60%, o más, en peso aluminio. Un ejemplo preferido de concentración de cromo trivalente está dentro del intervalo de 4,0 a 8,0 gramos, o 6,0 gramos por litro de solución acuosa. Se ha descubierto que se obtiene resultados particularmente buenos cuando el compuesto de cromo trivalente está presente en la solución en estos intervalos preferidos. La adición preferida de fluorocirconato de metal a la solución ácida varía entre 6,0 y 10 gramos, o 8,0 por litro de solución.

El tratamiento de sellado del aluminio anodizado en ácido fosfórico se puede llevar a cabo a bajas temperaturas, por ejemplo a temperatura ambiente o a temperaturas que abarcan hasta los 93°C. Se prefiere el tratamiento a temperatura ambiente porque esto elimina la necesidad de un equipo calefactor. El revestimiento de sellado se puede secar al aire mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo secado en estufa, secado con aire forzado, exposición a lámparas de infrarrojo, y similares. A efectos de esta invención, los términos aluminio anodizado en ácido fosfórico y aleaciones de aluminio anodizado, incluyen aluminio y sus aleaciones anodizados en ácido fosfórico mediante métodos conocidos en la técnica.

En algunos tratamientos, los tetrafluoroboratos y/o los hexafluorosilicatos de metal alcalino se pueden añadir a la solución ácida en cantidades tan bajas como desde 0,001 gramo por litro, hasta los límites de solubilidad de los compuestos. Por ejemplo, se añade el 50% en peso del fluorosilicato, basado en el peso del fluorocirconato. En otras palabras, para 8,0 gramos por litro de la sal de fluorocirconato, se añaden a la solución 4,0 gramos por litro de fluorosilicato. Por ejemplo, una alternativa es añadir de 0,01 a 100 por ciento en peso de la sal de fluoroborato, basado en el peso de la sal de fluorocirconato. Preferiblemente, se puede añadir 1 a 10 por ciento en peso, por ejemplo 3% de sal de fluoroborato, basado en el peso de la sal de fluorocirconato. Un ejemplo específico comprende 8,0 gramos por litro de hexafluorocirconato de potasio; 6,0 gramos por litro de sulfato básico de cromo III; 0,1 a 5,0 gramos por litro de sulfato de cinc divalente y 0,12 a 1,2 gramos por litro de tetrafluoroborato y/o hexafluorosilicato de potasio. Un resultado importante de la adición de los aditivos estabilizantes, es decir, fluoroboratos y/o fluorosilicatos es que la solución es estable mientras que se mantiene el pH entre 2,5 y 5,5. Sin embargo, en algunos casos, las soluciones del tratamiento previo pueden requerir pequeños ajustes del pH mediante la adición de cantidades eficaces de ácido o de base diluidos, para mantener el pH en el intervalo de 2,5 a 5,5, o inferior, por ejemplo de 3,25 a 3,5.

La composición de la solución ácida puede contener también compuestos de cinc para mejorar más la protección contra la corrosión de los revestimientos anodizados en ácido fosfórico, comparada con las composiciones que no contienen compuestos de cinc divalente. Los componentes de la solución se mezclan, juntos, en agua y se pueden usar sin más manipulación química. El cinc divalente se puede suministrar mediante cualquier compuesto químico que se disuelva en agua en las concentraciones requeridas, que varían entre 0,001 y 10 gramos, y sea compatible con los otros componentes de la solución. Los compuestos que se prefieren en particular incluyen, por ejemplo, acetato de cinc, telururo de cinc, tetrafluoroborato de cinc, molibdato de cinc, hexafluorosilicato de cinc, sulfato de cinc y similares, o cualquier otra combinación suya en cualquier proporción.

Los siguientes ejemplos ilustran las soluciones de revestimientos de sellado estables de esta invención, y el método para usar las soluciones, manteniendo las propiedades de adherencia mientras que se mejora la resistencia a la corrosión del aluminio anodizado en ácido fosfórico, y sus aleaciones.

### Ejemplo 1

#### TCP5PZ2

Una solución acuosa ácida estable, que tiene un pH que varía entre 3,45 y 4,0, para el tratamiento posterior de aluminio y aleaciones de aluminio anodizadas en ácido fosfórico, para proporcionar sobre ellos un revestimiento resistente a la corrosión y de color identificado que comprende, por litro de solución, 3,0 gramos de sulfato básico de cromo trivalente, 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio y 1,0 gramos de sulfato de cinc.

**Ejemplo 2**

TCP5B3

Una solución acuosa ácida estable para el tratamiento posterior de aluminio y aleaciones de aluminio anodizadas en ácido fosfórico, para formar sobre ellos un revestimiento resistente a la corrosión que comprende, por litro de solución, 3,0 gramos de sulfato básico de cromo trivalente, 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio, y 0,12 gramos de tetrafluoroborato de potasio.

**Ejemplo 3**

TCP5B3Z4

Una solución acuosa ácida estable para el tratamiento posterior de aluminio y aleaciones de aluminio anodizadas, para proporcionar sobre ellos un revestimiento resistente a la corrosión y de color identificado que comprende, por litro de solución, 3,0 gramos de sulfato básico de cromo trivalente, 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio, 0,12 gramos de tetrafluoroborato de potasio y 2,0 gramos de sulfato de cinc divalente.

La Tabla 1 muestra los valores de la corrosión de tres Ejemplos de tratamiento posterior de aleaciones de aluminio anodizadas en ácido fosfórico, de esta invención, en comparación con la composición de los revestimientos del Ejemplo 2. El Ejemplo 3 (TCP5B3Z4) y el Ejemplo 1 (TCP5PZ2), por término medio, tenían valores más altos.

**Tabla 1**

Resistencia a la corrosión de la anodización en ácido fosfórico con sellador sobre una aleación de aluminio 2024-T3, después de 1000 horas de exposición a niebla salina neutra, según ASTM B 117

Condiciones de inmersión

Patentes aplicables	Composición selladora TCP	Ambiente/ 10 minutos	Ambiente/ 40 minutos	38°C/ 10 minutos	66°C/ 5 minutos
USP 6.500.532	Ejemplo 2 5B3	0	6,7	5,7	3
Esta invención USP 6.663.700 USP 6.669.764	Ejemplo 3 5B3Z4	0	1	0	8
Esta invención USP 6.663.700 USP 6.669.764	Ejemplo 1 5PZ2	0	7,7	7,7	6
Nota: Cada valor es el promedio de 3 paneles idénticamente revestidos y expuestos Valores de corrosión, según ASTM D 1654					

**Ejemplo 4**

Se añaden 3,0 gramos, por litro, de sulfato básico de cromo III, y 4,0 gramos, por litro, de hexafluorocirconato de potasio a un volumen específico de agua desionizada. Se mantiene el pH entre 3,25 y 3,60 durante 14 días usando hidróxido de potasio diluido o ácido sulfúrico diluido. Después de 14 días, se ajusta el pH a 3,90 ± 0,05, y se deja reposar durante una noche. La solución está preparada para usarla.

**Ejemplo 5**

Se añaden 3,0 gramos, por litro, de sulfato básico de cromo III, 4,0 gramos, por litro, de hexafluorocirconato de potasio, y 0,12 gramos, por litro, de tetrafluoroborato de potasio a un volumen específico de agua desionizada. Se deja que la solución repose durante aproximadamente 10 días, o hasta que el pH se eleve hasta entre 3,75 y 4,00. La solución está preparada para usarla.

**Ejemplo 6**

Al Ejemplo 4 se le añaden 1,0 gramos, por litro, de sulfato de cinc durante la mezcla inicial. La solución está preparada para usarla.

**Ejemplo 7**

Al Ejemplo 5 se le añaden 2,0 gramos, por litro, de sulfato de cinc durante la mezcla inicial. La solución está preparada para usarla.

**Ejemplo 8**

5 Se aplicaron revestimientos del tratamiento posterior a aluminio anodizado como sigue. Se siguió en su totalidad el procedimiento de anodización en ácido fosfórico, según ASTM D 3933, "Standard Practice for Preparation of Aluminum Surfaces for Structural Adhesives Bonding (Phosphoric Acid Anodizing)" (Procedimiento normalizado para la preparación de superficies de aluminio para unir con adhesivos estructurales (anodizado en ácido fosfórico)". Inmediatamente después de anodizar los paneles de aluminio de 7,62 cm x 25,5 cm x 0,8 cm, de aleaciones de aluminio 2024-T3, mediante el procedimiento de anodización con ácido fosfórico, se enjuagaron los paneles a fondo, dos veces, en agua desionizada. Inmediatamente después de enjuagar, se sumergieron los paneles en una solución del Ejemplo 6 o del 7, durante 10 minutos en condiciones ambientales. La inmersión fue seguida inmediatamente por dos enjuagues con agua desionizada. Los paneles se secaron al aire, en condiciones ambientales, antes de ser sometidos a niebla salina neutra, según ASTM B 117. Se mantuvieron las muestras en una rejilla a 15 grados mientras que duró el ensayo. Se sometieron a ensayo las muestras de control anodizadas en ácido fosfórico (PAA) (del inglés; phosphoric acid anodized) no selladas al lado de los revestimientos en cuestión.

Las Figuras 2 y 3 (fotos) muestran el comportamiento de los tratamientos posteriores de las composiciones de los Ejemplos 5 y 6. La Figura 1 muestra un panel PAA, no sellado, después de una exposición al niebla salina neutra según ASTM B 117. Los tratamientos posteriores de las muestras de las Figuras 2 y 3 proporcionan una resistencia mejorada a la corrosión en comparación con el revestimiento sin tratamiento posterior de la Figura 1.

**Ejemplo 9**

Las muestras de ensayo se anodizaron como en el Ejemplo 8. En este ejemplo, las composiciones (soluciones) procedentes de los Ejemplos 5 y 7 se calentaron a 38°C, y los paneles se sumergieron durante un total de 10 minutos. Las Figuras 4 y 5 (fotos) muestran el comportamiento frente a la corrosión de estos revestimientos después de 1000 horas en niebla salina neutra, según ASTM B 117. Es evidente que la composición del Ejemplo 7 es una mejora si se compara con la composición del Ejemplo 5.

**Ejemplo 10**

Estas muestras se anodizaron como en el Ejemplo 8. En este ejemplo, las composiciones (soluciones) procedentes de los Ejemplos 5 y 7 se mantuvieron en condiciones ambientales, 24°C, y los paneles se sumergieron durante un total de 40 minutos. Las Figuras 6 y 7 muestran la resistencia a la corrosión mejorada de estos revestimientos después de 1000 horas en niebla salina neutra, según ASTM B 117.

**Ejemplo 11**

Las muestras del ensayo fueron anodizadas como en el Ejemplo 8. En este ejemplo, las composiciones (soluciones) procedentes de los Ejemplos 5 y 6 se calentaron a 66°C, y los paneles se sumergieron durante un total de 5 minutos. Las Figuras 7 y 8 (fotos) muestran la resistencia a la corrosión de estos revestimientos después de 1000 horas en niebla salina neutra, según ASTM B 117.

La Tabla 2 compara los resultados de resistencia a la corrosión de los Ejemplos basados en los valores numéricos procedentes de ASTM D 1654. En el método de valoración ASTM, la mejor puntuación posible es 10, que significa que sustancialmente no hay evidencia de corrosión en el panel del ensayo. Los valores disminuyen hasta 1, lo que representa una corrosión sustancialmente del 100% de la superficie del panel. A partir de los datos de la Tabla 2, es evidente que el procedimiento de esta invención es una mejora sobre los procedimientos previos usados para el tratamiento posterior, o sellado, del aluminio anodizado en ácido fosfórico y sus aleaciones.

Tabla 2

Los valores numéricos de la corrosión de los paneles tratados con las composiciones (soluciones) y el procedimiento de esta invención, basado en ASTM D 1654, tenían valores tan altos como 10 (sin corrosión) hasta tan bajos como 1 (totalmente corroído) donde no hubo tratamientos posteriores. Los valores comprenden un promedio de tres paneles evaluados para cada condición.

Composiciones en solución acuosa ácida	CONDICIONES DEL PROCEDIMIENTO			
	Temperatura ambiente (24°C) y 10 minutos de inmersión (Ejemplo 8)	Temperatura ambiente (24°C) y 40 minutos de inmersión (Ejemplo 10)	38°C y 10 minutos de inmersión (Ejemplo 8)	66°C y 5 minutos de inmersión (Ejemplo 11)
Control (sin tratamiento posterior)	0 después de 24 horas	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Ejemplo 5	Sin datos	6,7 después de 1000 horas en NSN	5,7 después de 1000 horas en NSN	3 después de 1000 horas en NSN
Ejemplo 6	0 después de 96 horas en NSN	7,7 después de 1000 horas en NSN	7,7 después de 1000 horas en NSN	6 después de 1000 horas en NSN
Ejemplo 7	0 después de 90 horas en NSN	1 después de 1000 horas en NSN	0 después de 1000 horas en NSN	8 después de 1000 horas en NSN

5 Para los fines de esta invención, los agentes humectantes o los agentes tensioactivos solubles en agua se pueden añadir a las soluciones de cromo trivalente en cantidades que varían entre 0 y 10 gramos por litro y, preferiblemente 0,5 y 1,5 gramos por litro de la solución de cromo trivalente. Los agentes tensioactivos se añaden a la solución acuosa para proporcionar mejores propiedades de humectación disminuyendo la tensión superficial y asegurando por ello una cobertura completa, y una película más uniforme sobre el sustrato revestido. Los agentes tensioactivos incluyen al menos un compuesto soluble en agua, seleccionado del grupo consistente en agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Algunos agentes tensioactivos conocidos, solubles en agua, que tienen la solubilidad en las concentraciones requeridas incluyen imidazolin monocarboxílicas, sales de alquil-sulfato de sodio (DUPO-NOL®), tridecil-oxi-poli(alquilenoxi-etanol), alquil-fenol etoxilado o propoxilado (IGEPAL®), alquil-sulfonamidas, alcalnolamidas del ácido palmítico (CENTROL®), octil-fenil-polietoxi-etanol (TRITON®), monopalmitato de sorbitán (SPAN®), dodecil-fenil-polietilenglicol-éter, por ejemplo TERGITROL®, alquilpirrolidona, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, alquilbencenosulfonatos y sus mezclas. Otros agentes tensioactivos conocidos, solubles en agua, incluyen los alcoxilatos de alquilfenol, preferiblemente etiloxilatos de nonilfenol, y los diversos agentes tensioactivos que tienen al menos un sustituyente sulfonato en el anillo del fenilo, y los aductos de óxido de etileno con aminas grasas. Otros compuestos conocidos, solubles en agua, se encuentran de "Surfactants and Detergent Systems", (Sistemas tensioactivos y detergentes), publicado por John Wiley & Sons en la Encyclopedia of Chemical Technology, de Kirk-Othmer, 3ª Edición.

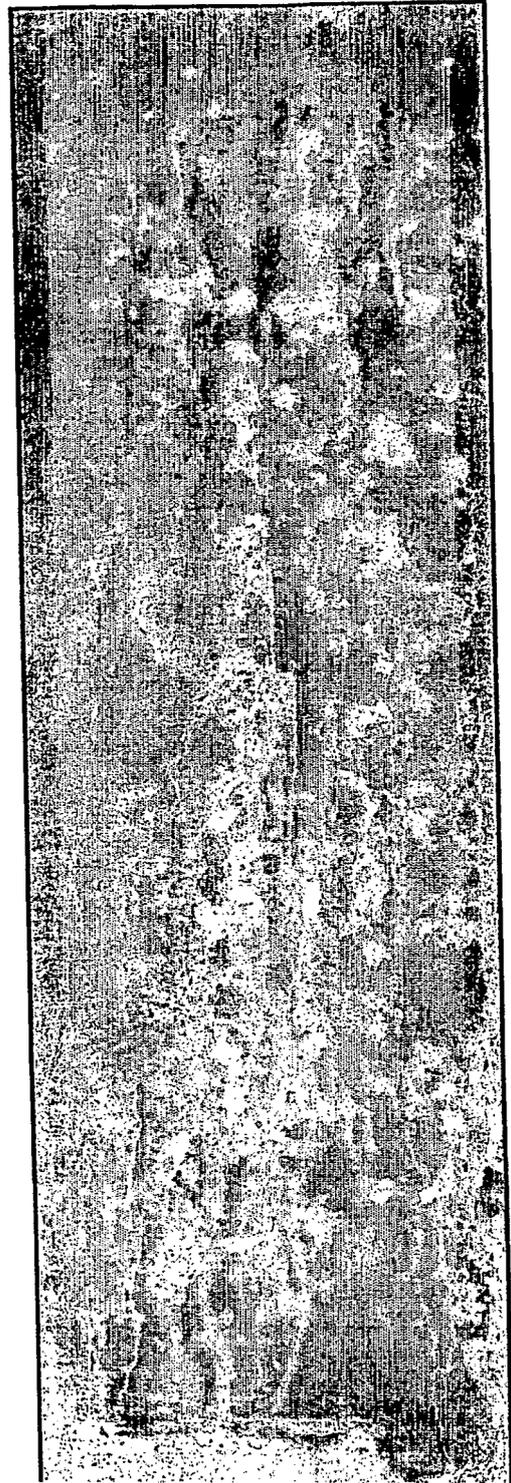
25 Cuando grandes superficies no permiten la inmersión, o donde se van a rociar superficies verticales, se añaden agentes espesantes para retener la solución acuosa sobre la superficie durante un tiempo de contacto suficiente. Los agentes espesantes empleados son agentes espesantes orgánicos e inorgánicos conocidos, solubles en agua, que se pueden añadir a las soluciones de cromo trivalente en cantidades eficaces, por ejemplo una concentración suficiente que varía entre 0 y 10 gramos por litro, y preferiblemente 0,5 a 1,5 gramos por litro de la solución ácida. Ejemplos específicos de algunos agentes espesantes preferidos incluyen los compuestos de celulosa, por ejemplo hidroxipropil-celulosa (por ejemplo Klucel), etil-celulosa, hidroxietil-celulosa, hidroximetil-celulosa, metil-celulosa, y sus mezclas. Algunos de los agentes espesantes menos preferidos incluyen los agentes espesantes inorgánicos solubles en agua tales como sílice coloidal, arcillas tales como la bentonita, almidones, goma arábiga, tragacanto, agar y diversas combinaciones.

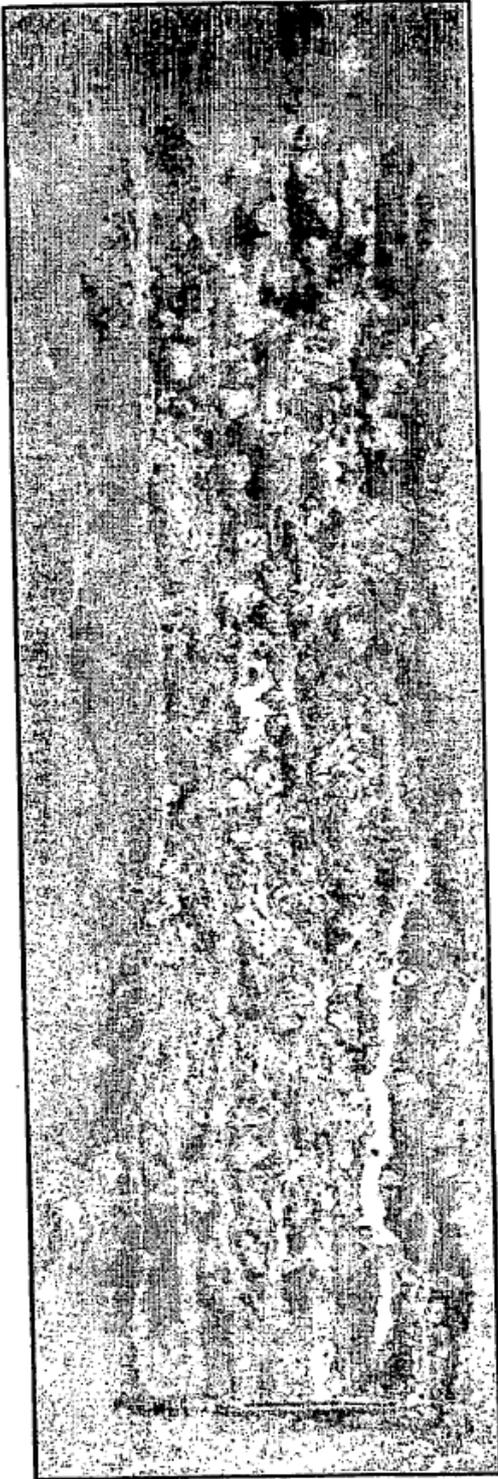
35 Después de preparar la superficie que va a ser tratada a través de técnicas convencionales de anodización en ácido fosfórico, la solución se puede aplicar mediante técnicas de inmersión, rociado o con un aplicador a mano. La solución también se puede usar a elevadas temperaturas de hasta 65°C, y se aplica óptimamente por inmersión para mejorar más la resistencia a la corrosión de los revestimientos de anodización en ácido fosfórico. El tiempo de permanencia en la solución es de aproximadamente 1 a 60 minutos, dependiendo de la temperatura de la solución y de la concentración de la solución. Después de la permanencia, la solución restante en el sustrato se enjuaga luego a fondo con agua corriente o desionizada. No son necesarias manipulaciones químicas adicionales de la película depositada para obtener unas prestaciones excelentes. Sin embargo, una aplicación de una solución oxidante fuerte puede producir una película con mejorada resistencia a la corrosión. La resistencia adicional a la corrosión se supone que es debida al cromo hexavalente formado en la película a partir del cromo trivalente. La composición selladora acuosa se puede rociar desde un aparato, con depósito para rociado, diseñado para sustituir a los depósitos de inmersión. Este concepto reduce también el volumen de productos químicos activos de 3785 litros (1000 galones) a 114-189 litros (30-50 galones).

Otra característica de esta invención es la capacidad de este revestimiento de sellado protector de proporcionar los revestimientos anodizados en ácido fosfórico con una resistencia a la corrosión mejor que, o al menos equivalente a, otros revestimientos anódicos de sellado conocidos producidos con sulfúrico, crómico, bórico-sulfúrico, u otras composiciones conocidas. Esta capacidad no ha estado anteriormente disponible, y ofrece nuevas aplicaciones potenciales para el anodizado en ácido fosfórico en ambientes corrosivos que anteriormente no eran posibles. Los aluminios anodizados en ácido fosfórico tienen una ventaja fundamental sobre estos otros revestimientos ya que sus pesos del revestimiento son, habitualmente, 10 a 50 veces más bajos. Esto produce ahorros significativos de peso y un desgaste por fatiga más bajo respecto a las aleaciones estructurales de aluminio. Además, esta invención tiene la capacidad de potenciar las prestaciones de los revestimientos de anodización en ácido fosfórico que actualmente se están aplicando como una alternativa, en la unión por adherencia, a la anodización en ácido crómico. Se sabe que los revestimientos de anodización en ácido fosfórico que no se han tratado posteriormente tiene una inferior resistencia a la corrosión, pero se sabe también que tienen excelentes características de unión. Esta invención aumenta las prestaciones frente a la corrosión de los aluminios anodizados. Los términos, a efectos de esta invención, "solubilidad" y "soluble en agua", significan solubilidad en agua de los compuestos químicos usados en las soluciones de esta invención al menos en las concentraciones aquí expuestas.

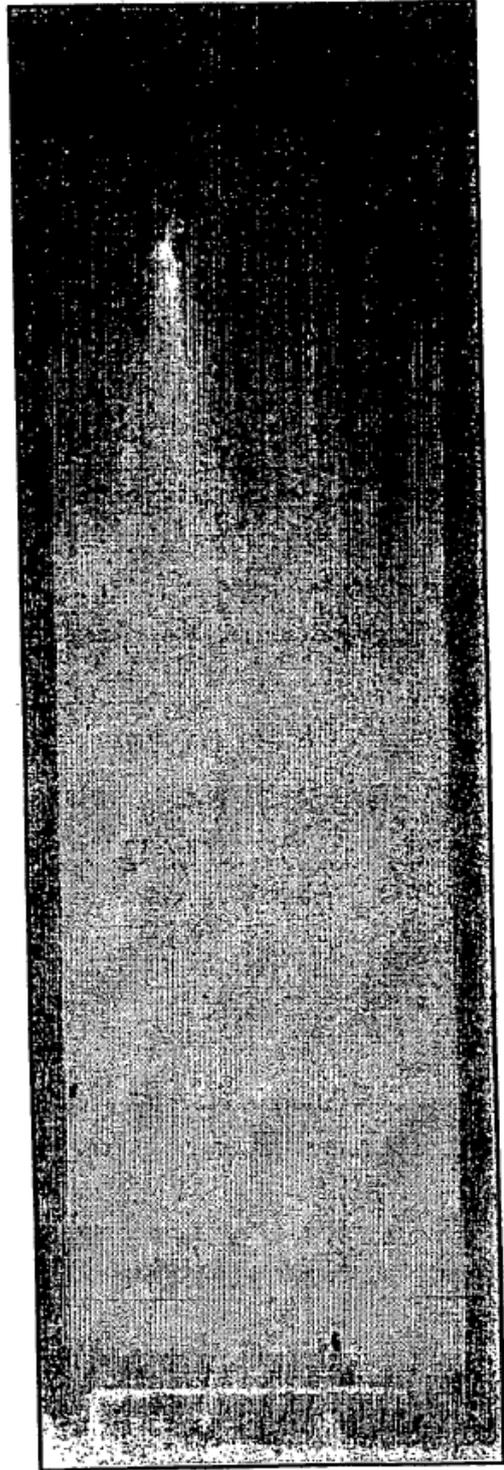
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para sellar aluminio y aleaciones de aluminio anodizado en ácido fosfórico con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión y mantener la fuerza de unión por adherencia, que comprende tratar el aluminio anodizado y sus aleaciones con una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía entre 2,5 y 5,5; comprendiendo dicha solución acuosa ácida, por litro de solución, de 0,01 a 22 gramos de un compuesto de cromo trivalente, 0,01 a 12 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, 0,0 a 12 gramos de al menos un fluorocompuesto seleccionado del grupo consistente en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato de metal alcalino, y sus mezclas, de 0,001 a 10 gramos de al menos un compuesto de cinc divalente, de 0,0 a 10 gramos de al menos un agente espesante soluble en agua, y de 0,0 a 10 gramos de al menos un agente tensioactivos soluble en agua.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el pH de la solución acuosa ácida varía entre 3,7 y 4,0, y la temperatura de la solución acuosa ácida varía entre la temperatura ambiente y 93°C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el cromo trivalente es un compuesto soluble en agua que varía entre 4,0 y 8,0 gramos, el hexafluorocirconato de metal alcalino es un compuesto soluble en agua que varía entre 6,0 y 10 gramos, y los fluorocompuestos son compuestos solubles en agua que varían entre 0,12 y 1,2 gramos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente espesante varía entre 0,5 y 1,5 gramos, y el agente tensioactivo varía entre 0,5 y 1,5 gramos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el fluorocompuesto está presente en la solución acuosa ácida en una cantidad que varía entre 0,24 y 0,36 gramos, y el aluminio anodizado tratado se lava posteriormente con agua a temperaturas que van hasta los 93°C.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente espesante es un compuesto de celulosa presente la solución acuosa ácida en cantidades que varían entre 0,5 y 1,5 gramos por litro.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de cromo trivalente es sulfato de cromo trivalente.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el hexafluorocirconato de metal alcalino es hexafluorocirconato de potasio.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de cromo trivalente es sulfato de cromo trivalente que varía entre 4,0 y 8,0 gramos, el hexafluorocirconato de metal alcalino es hexafluorocirconato de potasio que varía entre 6,0 y 10 gramos, y el tetrafluoroborato de metal alcalino o el hexafluorosilicato de metal alcalino varía entre 0,24 y 0,36 gramos.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de cinc divalente es al menos uno de un acetato de cinc y un sulfato de cinc.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente tensioactivo soluble en agua se selecciona del grupo consistente en agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos, solubles en agua.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el sulfato de cinc está presente en la solución acuosa en una cantidad que varía entre 0,1 y 5,0 gramos.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de cromo trivalente es sulfato de cromo, presente en la solución acuosa en una cantidad que varía entre 4,0 y 8,0 gramos, la mezcla de tetrafluoroborato de metal alcalino y de hexafluorosilicato de metal alcalino está presente en la solución acuosa en una cantidad que varía entre 0,001 y 12 gramos.

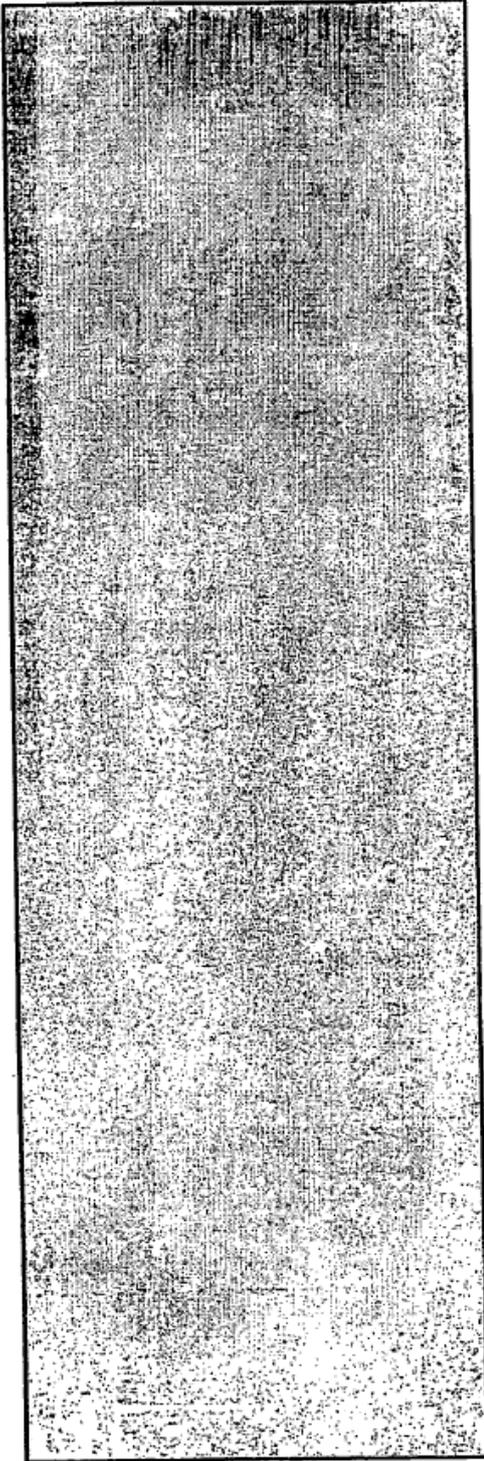




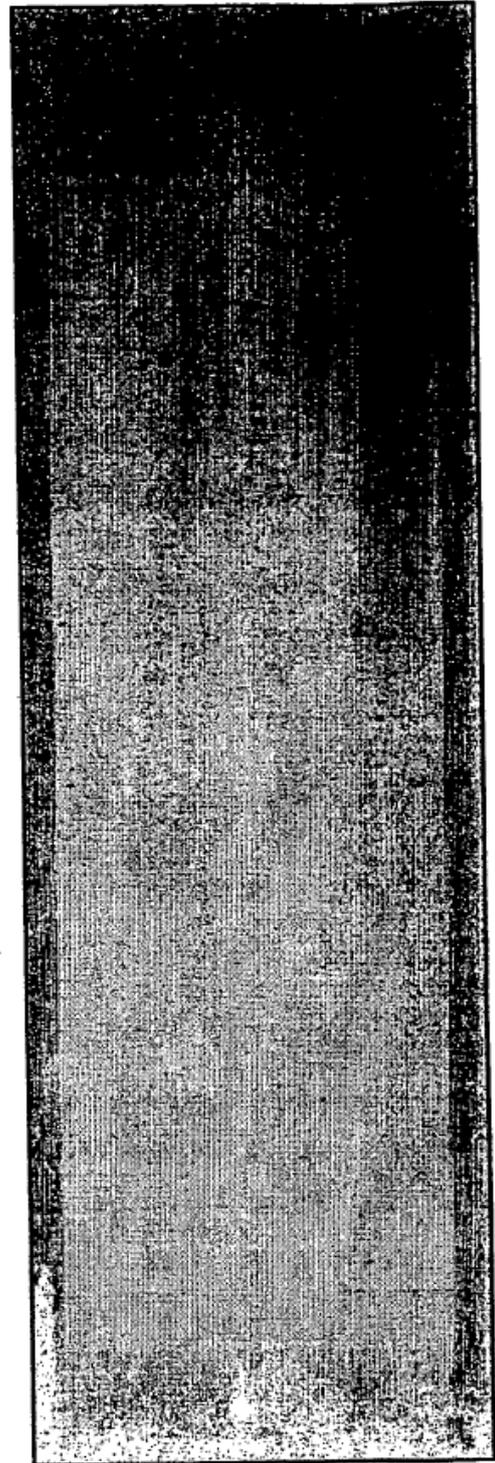
**FIG-3**



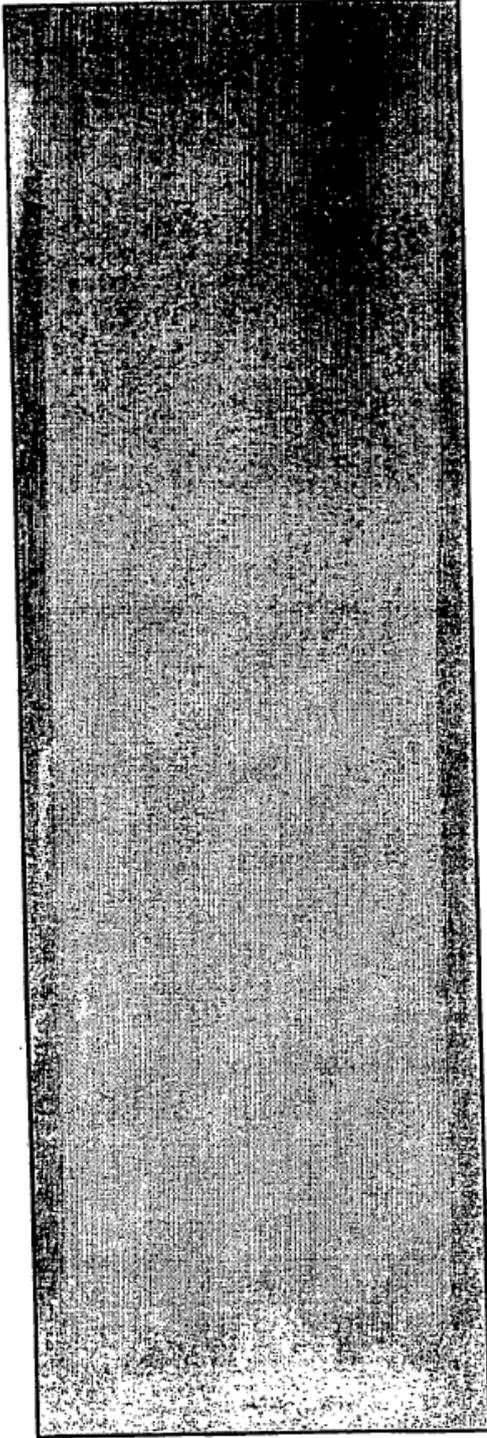
**FIG-4**



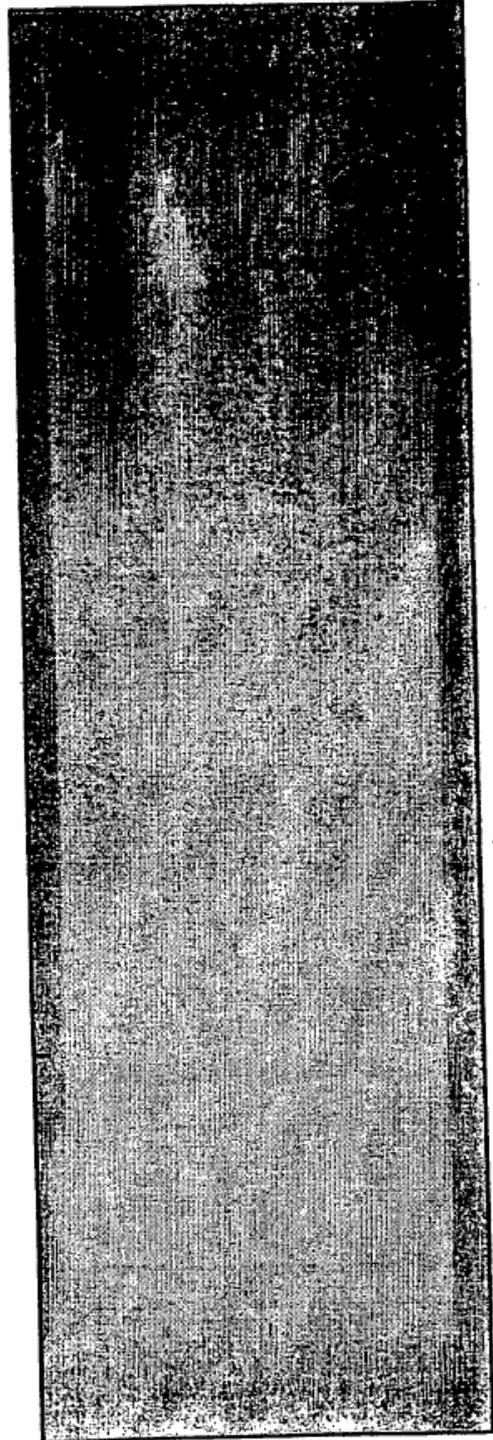
**FIG-5**



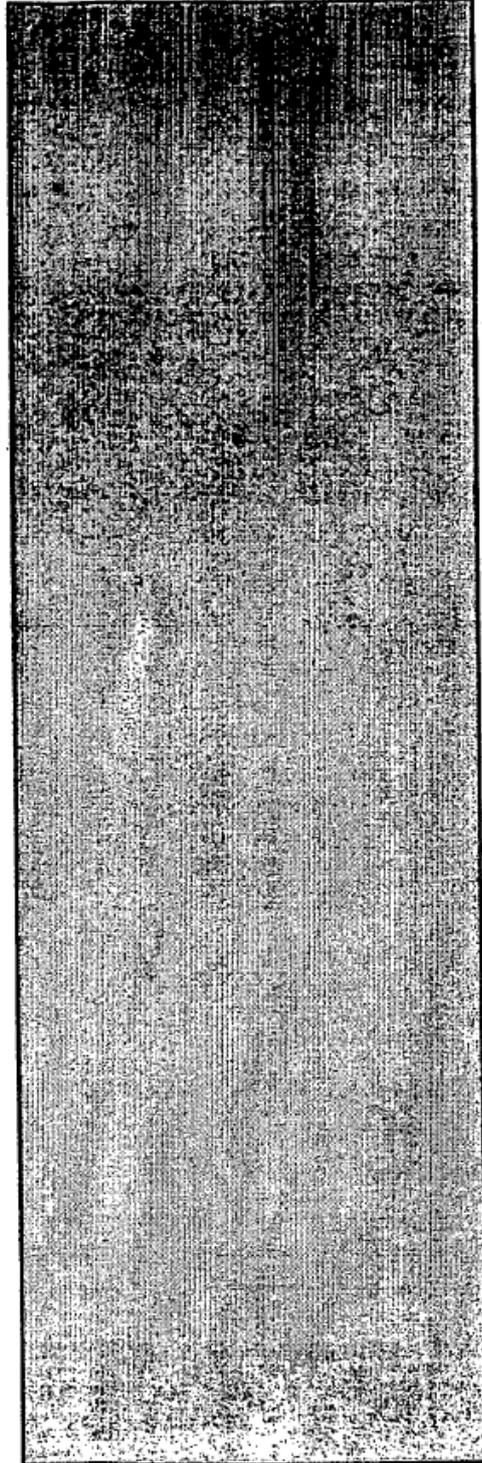
**FIG-6**



**FIG-7**



**FIG-8**



**FIG-9**