

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 213**

51 Int. Cl.:
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
C25D 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07756896 .2**
96 Fecha de presentación: **13.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1984536**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

54 Título: **Composición y procesos de fabricación de un recubrimiento de cromo trivalente, resistente a la corrosión, secado "in situ", para aplicar sobre superficies metálicas**

30 Prioridad:
14.02.2006 US 773290 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**KRAMER, Kirk y
SALET, Lisa**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 381 213 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición y procesos de fabricación de un recubrimiento de cromo trivalente, resistente a la corrosión, secado "in situ", para aplicar sobre superficies metálicas

5

Ámbito de la invención

Esta invención se refiere a un método de tratamiento de superficies metálicas para intensificar la resistencia a la corrosión y las características de anclaje de la pintura y se refiere a recubrimientos de cromo trivalente para el aluminio y aleaciones de aluminio empleados en tales procesos, que están entera o sustancialmente libres de cromo hexavalente. Más en particular, esta invención se refiere a una composición acuosa apropiada para el uso como un recubrimiento secado "in situ" para el metal, que está formado por cationes de cromo trivalente, aniones de fluorometalato, sus correspondientes contraiones y otros componentes opcionales, así como métodos de utilización de la misma.

10

15

Antecedentes de la invención

Ya es conocido en general el tratamiento de superficies de metales, por ejemplo cinc, cadmio o aluminio con soluciones acuosas de cromo hexavalente, que contienen productos químicos que disuelven la superficie del metal y forman películas insolubles conocidas como "recubrimientos de transformación de cromato" (chromate conversion coatings). Estos recubrimientos, que contienen cromo hexavalente, son resistentes a la corrosión y protegen el metal de varios elementos que provocan la corrosión. Es conocido además que los recubrimientos de transformación del cromato hexavalente generalmente tienen buenas características de anclaje de la pintura y, por lo tanto, proporcionan una base excelente para la pintura u otros recubrimientos de acabado.

20

25

Aunque los recubrimientos recién mencionados intensifican la resistencia a la corrosión y las propiedades de anclaje de la pintura, los recubrimientos tienen serios inconvenientes, es decir, la índole tóxica del componente cromo hexavalente. Es un inconveniente serio desde dos puntos de vista, uno es el manejo de la solución por parte de los operarios y el otro la entrega y tratamiento de la solución residual. Por consiguiente, es muy deseable disponer de recubrimientos libres de, o sustancialmente libres de cromo hexavalente, pero al mismo tiempo capaces de impartir resistencia a la corrosión y propiedades de anclaje de la pintura que sean comparables a las aportadas por los recubrimientos convencionales de cromo hexavalente.

30

35

Es de un interés especial el uso de los recubrimientos de transformación de cromato hexavalente para aleaciones de aluminio en aeronáutica, debido a la excelente resistencia a la corrosión y la capacidad de servir como base eficaz para la pintura. Los baños empleados para desarrollar estos recubrimientos contienen cromatos hexavalentes y son los cromatos hexavalentes residuales del recubrimiento los que producen en gran medida el elevado grado de inhibición de la corrosión. Sin embargo, estos mismos cromatos hexavalentes son tóxicos y su presencia en los efluentes de aguas residuales se ha restringido severamente. Sería deseable por tanto proporcionar una composición para el recubrimiento de aluminio y sus aleaciones y para el sellado de aluminio anodizado, utilizando productos químicos menos peligrosos que pudieran servir de alternativa a los recubrimientos tóxicos de cromato hexavalente. Hay una demanda importante no satisfecha en la industria de los recubrimientos de aportar recubrimientos de transformación que contengan poco o nada de cromo hexavalente, pero que todavía proporcionen resistencia a la corrosión y anclaje de la pintura en un grado comparable a los recubrimientos de transformación de la técnica anterior que contienen cromo hexavalente.

40

45

Ya existe una técnica anterior que utiliza composiciones para el tratamiento anticorrosivo de metales, que están sustancialmente libres de cromo hexavalente. En el documento JP 61 000587 se describe una solución de recubrimiento de transformación basada en cationes de cromo trivalente y en silicato y ácido nítrico, en la que la fuente de los cationes de cromo trivalente es el sulfato de cromo (III).

50

De modo similar, en las solicitudes de patentes internacionales WO 02/055758 y WO 03/040437 se describen soluciones libres de cromo hexavalente para el recubrimiento de transformación de aluminio o aluminio sellado, dichas soluciones contienen normalmente sulfato de cromo (III), hexafluorocirconato de metal alcalino y opcionalmente un tensioactivo y/o un espesante.

55

Resumen de la invención

Es, pues, objeto de esta invención proporcionar una nueva solución que contenga cromo para tratar el aluminio, incluido el aluminio anodizado, dicha solución no contiene o no contiene sustancialmente cromo hexavalente, pero proporciona prestaciones comparables a las del recubrimiento de transformación que contiene cromo hexavalente.

60

Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar una composición de tratamiento del aluminio que contenga solamente cromo en el estado de oxidación trivalente. La composición no contiene con preferencia sustancialmente cinc, es decir, no contiene cinc excepto las trazas de cinc que puedan llevar las materias primas o el sustrato a

65

recubrir. Con preferencia especial no contiene metales pesados, excepto el cromo trivalente y los existentes en los fluormetalatos, p.ej. el fluorcirconato, fluortitanato y similares, en cantidades que no sean trazas, es decir, que sustancialmente no contiene otros metales pesados.

5 Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar una que contenga cromo trivalente, en la que dicho cromo trivalente tenga poca tendencia o ninguna a precipitar durante el almacenaje, pero que reaccione con sustratos metálicos para formar un recubrimiento que contenga cromo trivalente en la superficie del sustrato metálico. Es decir, una composición, en la que el Cr (III) sea estable en solución.

10 Es objeto de esta invención proporcionar una composición para el recubrimiento o retoque o para las dos cosas: recubrimiento y retoque de una superficie metálica, la composición consta de agua y:

(A) aprox. de 4,5 milimoles por kilogramo a 27 milimoles por kilogramo de un componente de aniones fluormetalato y mezclas de aniones de fluormetalato, cada uno de los aniones contiene:

15 (i) por lo menos cuatro átomos de flúor; y
 (ii) por lo menos un átomo de un elemento elegido entre el grupo formado por titanio, circonio, hafnio, silicio, aluminio y boro, y opcionalmente uno o los dos de
 (iii) por lo menos un átomo de hidrógeno ionizable; y
 20 (iv) por lo menos un átomo de oxígeno; y

(B) aprox. de 3,8 g/l a 46 g/l de cationes de cromo trivalente, en la que como fuente de cationes de cromo trivalente se incluye el fluoruro de cromo trivalente; la composición contiene menos del 0,04 por ciento en peso de cromo hexavalente. Es deseable que los aniones fluormetalato se elijan entre el grupo formado por los aniones fluorsilicato, fluortitanato y fluorcirconato y sus mezclas.

25 En una forma de ejecución, los aniones fluormetalato incluyen a los aniones fluorcirconato en una concentración comprendida entre 5,1 y 24 mM/kg. En otra forma de ejecución, la composición líquida no deberá contener más del 0,006% de sílice dispersado o silicatos.

30 Es también objeto de la invención proporcionar dicha composición que incluya además moléculas tensioactivas de ésteres de alquilo fluorados. Su concentración puede elegirse dentro del intervalo comprendido entre 0,070 y 0,13 partes por mil.

35 En otra forma de ejecución, los aniones de fluormetalato incluyen a los aniones fluorcirconato, cuya concentración es deseable que se sitúe dentro del intervalo comprendido entre 4,5 y 27 mM/kg; la concentración de cationes de cromo (III) es deseable que se sitúe entre 3,8 g/l y 46 g/l; y la proporción entre el cromo trivalente y el circonio es deseable que se sitúe entre 12 y 22. Esta composición es deseable que incluya de 0,070 a 0,13 partes por mil de moléculas tensioactivas de ésteres de alquilo fluorados.

40 En un aspecto de esta forma de ejecución, la composición no deberá contener más del 0,06% de sílice dispersado o silicatos.

45 Es también objeto de la invención proporcionar una composición, en la que: la segunda masa contiene aniones fluorcirconato en una cantidad que es deseable que equivalga a una concentración, en la composición, comprendida entre 5,1 y 24 mM/kg; y se mezcla con la composición una cuarta masa de moléculas tensioactivas de ésteres de alquilo fluorados que es deseable que equivalga a una concentración, en la composición, comprendida entre 0,070 y 0,13 partes por mil.

50 Otro aspecto de la invención es un proceso de recubrimiento o retoque o de las dos cosas: recubrimiento y retoque de una superficie, dicha superficie está formada por lo menos por una zona de metal desnudo, por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente, o por ambas cosas: por lo menos una zona de metal desnudo y por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente, el proceso consta de las siguientes operaciones:

55 (I) depositar (aplicar) sobre superficie que se quiere recubrir, retocar, o ambas cosas: recubrir y retocar, una capa de una composición líquida aquí descrita; y
 (II) secar la capa líquida formada en la operación (I) para obtener una superficie recubierta y opcionalmente aplicar una pintura o una capa sellante.

60 Por razones de economía y conveniente es preferible que el recubrimiento de la operación (I) no se enjuague antes del paso de secado (II). En un aspecto del proceso, la superficie comprende por lo menos una zona de metal desnudo y por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; y en la operación (I), la capa de líquido se aplica por lo menos sobre una zona de metal desnudo.

65

La composición líquida empleada en la operación (I) se define en la reivindicación 1 y puede contener aniones fluorcirconato en una concentración comprendida entre 4,5 y 27 mM/kg, con preferencia entre 5,1 y 24 mM/kg. La composición puede contener además un tensioactivo formado por moléculas de ésteres de alquilo fluorados en una concentración comprendida entre 0,070 y 0,13 partes por mil; y opcionalmente una concentración de ácido fluorhídrico comprendida entre 0,70 y 1,3 partes por mil.

En otra forma de ejecución del proceso, la superficie consta por lo menos de una zona de metal desnudo adyacente por lo menos a una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente consta de una primera porción y una segunda porción, en la operación (I), la capa líquida se aplica sobre ambas cosas: la zona de metal desnudo y por lo menos la primera porción de la zona adyacente de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; y el recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente se elige entre el grupo formado por un recubrimiento de transformación de tipo fosfato, un recubrimiento de transformación de tipo cromato y un recubrimiento de transformación producido por contacto de una superficie formada de modo predominante por hierro, titanio, aluminio, magnesio y/o cinc y aleaciones de los mismos, con una solución de tratamiento ácido, que consta por lo menos de uno de los siguientes: fluorsilicato, fluortitanato y fluorcirconato.

Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar un artículo fabricado, que tenga por lo menos una porción que comprenda una superficie metálica recubierta del modo aquí descrito, de modo deseable una superficie metálica de aluminio o de una aleación de aluminio y/o una superficie de aluminio anodizado.

Es igualmente objeto de la invención proporcionar un recubrimiento que se seque "in situ" sobre la superficie metálica, dicho recubrimiento contiene cromo sustancialmente en forma solo trivalente y proporciona una resistencia a la niebla salina de por lo menos 96, 120, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 288, 312, 336, 360, 408, 456, 480, 504 horas en el ensayo de corrosión según la norma ASTM B-117. Es deseable que las superficies recubiertas según la invención aquí descritas, que se destinen a dejarse sin pintar, se elijan entre las superficies recubiertas que proporcionan una resistencia a la niebla salina de por lo menos 336 horas. Las superficies recubiertas, que se destinan a pintarse o sellarse posteriormente, pueden elegirse entre las superficies recubiertas que proporcionan una resistencia a la niebla salina de por lo menos 96 horas.

Es también objeto de la invención proporcionar procesos de tratamiento de una superficie metálica para formar un recubrimiento protector, o de tratamiento de una superficie metálica sobre la que ya se ha formado previamente un recubrimiento protector y continúa ocupando su sitio, con sus propiedades protectoras intactas, pero que sobre una parte de la superficie está total o parcialmente ausente, o está presente solamente en estado dañado en una o más partes de la superficie, de modo que su acción protectora ha disminuido en estas zonas en las que ha sufrido un daño parcial o de las que está ausente. (Normalmente, la ausencia o daño del recubrimiento protector inicial es fortuita y ha ocurrido como resultado de acontecimientos tales como la formación no perfectamente uniforme del recubrimiento protector inicial, la exposición por franjas o irregular de la superficie inicialmente recubierta a los disolventes o similares. Sin embargo, la ausencia o daño del recubrimiento protector inicial puede ser también intencionado, cuando se taladran orificios en una superficie recubierta, por ejemplo, o cuando las partes no tratadas se ensamblan con y, por tanto, entran a formar parte de una superficie previamente recubierta.)

En especial, si la superficie en cuestión es grande y la o las zonas dañadas o no tratadas son relativamente pequeñas, entonces resulta a menudo más económico intentar crear o restaurar el valor protector total del recubrimiento original de un modo primario, solamente en las zonas en las que está dañado o ausente, sin recubrir de nuevo el objeto en su totalidad. Tal proceso ya es conocido en la técnica y aquí se describirá brevemente como "retoque" de la superficie en cuestión. Esta invención es muy indicada en especial para retocar superficies, en las que el recubrimiento protector original es un recubrimiento de transformación formado inicialmente sobre una superficie metálica primaria, más en especial una superficie metálica primaria formada de modo predominante por hierro, titanio, aluminio, magnesio y/o cinc o aleaciones de los mismos; esto incluye el Galvalume y el Galvaneal. Los expertos entenderán que "de modo predominante" se emplea aquí para indicar que el elemento predominante es el que aporta la mayor cantidad en peso a la aleación.

Un objeto alternativo o concurrente de esta invención consiste en proporcionar un proceso para recubrir y proteger superficies metálicas que anteriormente no han recibido recubrimiento alguno. Estos objetos concurrentes o alternativos consiste en lograr por lo menos propiedades protectoras tan buenas en las zonas retocadas como en aquellas partes de las superficies retocadas que conservan el recubrimiento protector inicial intacto; en evitar cualquier daño a cualquier recubrimiento protector ya existente que pudiera derivarse de ponerlo en contacto con la composición de retoque; y en proporcionar un proceso económico de retoque. Los expertos comprenderán fácilmente otros objetos por la descripción que sigue.

Excepto en las reivindicaciones, en los ejemplos operativos y en otros lugares en los que se indique explícitamente, todas las cantidades numéricas de esta descripción que indiquen cantidades de material o condiciones de reacción y/o de uso deberán entenderse como precedidas por el adverbio "aproximadamente" para describir el alcance más amplio de la invención. En general se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. Además, a lo

largo de esta descripción, a menos que se establezca explícitamente lo contrario: porcentaje, "partes de" y valores de proporciones se refieren al peso; el término "polímero" incluye a "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como apropiados o preferidos para una finalidad determinada en relación con la invención implica que las mezclas de dos o más miembros de dicho grupo o clase sean igualmente apropiadas o preferidas; la descripción de los componentes en términos químicos indica los componentes en el tiempo de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de generación "in situ" de reacciones químicas especificadas en la descripción y no necesariamente implicar otras interacciones químicas entre los componentes de una mezcla después de haberse realizado el mezclado; la especificación de materiales en forma iónica implica además la presente de contraiones suficientes para producir la neutralidad eléctrica de la composición en su conjunto (cualquier contraión especificado implícitamente deberá elegirse por tanto con preferencia entre los demás componentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; en caso contrario, dichos contraiones podrán elegirse libremente, exceptuando aquellos casos en los que los contraiones pudieran actuar con efectos negativos para los objetos de la invención); el término "pintura" incluye todos los materiales que pueden designarse con otros términos más especializados, por ejemplo imprimación, laca, esmalte, barniz, goma laca, capa de acabado y similares; y el término "mol" y sus variantes pueden aplicarse a las especies químicas, elementales y de cualquier otro tipo, definidas por el número y tipo de átomos presentes así como a los compuestos que tienen moléculas bien definidas.

Descripción detallada de las formas de ejecución preferidas

Ya son conocidos los recubrimientos resistentes a la corrosión y las composiciones para depositarlos, que contienen cromo hexavalente solo o en combinación con cromo trivalente, así como los recubrimientos y baños que contienen cromo trivalente que se oxida a cromo hexavalente en el baño o como parte del proceso de recubrimiento. En el pasado no se han desarrollado recubrimientos ni baños de recubrimiento que contengan cromo trivalente y que consigan una resistencia adecuada a la niebla salina para utilizar sobre sustratos, que no tengan que pintarse, salvo cuando se incluye el cromo hexavalente en el recubrimiento. En especial no existen recubrimientos que contengan cromo trivalente y que se sequen "in situ" sobre el sustrato, si se comparan con los recubrimientos que contienen cromo trivalente y que se aplican y después se enjuagan (se lavan) con agua, que hayan conseguido una resistencia adecuada a la niebla salina para utilizarse sobre sustratos que tengan que dejarse sin pintar. Los solicitantes han desarrollado una composición líquida, libre de cromo hexavalente, que viene a llenar esta demanda insatisfecha. La composición es estable durante más de 1000 horas, no presenta precipitación de compuestos de cromo trivalente o la presenta en poca medida y no requiere un enjuague (lavado) posterior del sustrato.

En una forma de ejecución de la presente invención se proporciona una composición líquida que contiene, con preferencia está formada esencialmente por, o con mayor preferencia está formada por agua y:

(A) un componente de aniones de fluorometalato, cada uno de dichos aniones consta de, con preferencia está formado por:

(i) por lo menos cuatro átomos de flúor; y

(ii) por lo menos un átomo de un elemento elegido entre el grupo formado por titanio, circonio, hafnio, silicio, aluminio y boro, y opcionalmente uno o dos de los siguientes:

(iii) por lo menos un átomo de hidrógeno ionizable; y

(iv) por lo menos un átomo de oxígeno;

(B) un componente de cationes de cromo (III), en el que como fuente de cationes de cromo trivalente se incluye el fluoruro de cromo trivalente, y opcionalmente uno o más de los componentes siguientes:

(C) un componente de iones fluoruro libres que no forman parte de ninguno de los componentes de (A) a (B) mencionados previamente;

(D) un componente de moléculas tensioactivas que no forman parte de ninguno de los componentes de (A) a (C) mencionados previamente;

(E) un componente para ajustar el pH que no forma parte de ninguno de los componentes de (A) a (D) mencionados previamente; y

(F) un componente para aumentar la viscosidad que no forma parte de ninguno de los componentes de (A) a (E) mencionados previamente.

Se da por supuesto que, como alternativa, los componentes enumerados no necesariamente se aportarán con compuestos químicos separados. Por ejemplo, el HF puede contribuir no solo a ajustar el pH, sino también a aportar iones fluoruro libres.

Se ha constatado que puede conseguirse una excelente calidad de recubrimiento y/o retoque, en especial en lo tocante a la resistencia a la corrosión de zonas no tratadas previamente y a la resistencia a la corrosión en combinación con un recubrimiento de transformación, del modo siguiente:

(I) recubriendo las zonas que se tienen que retocar con una capa de la composición de la invención descrita previamente; y después

(II) secando "in situ" sobre la superficie la fase líquida formada en el paso (I); a continuación puede aplicarse sobre las superficies recubiertas una mano opcional de pintura o de agente sellante.

5 Las composiciones según la invención contienen menos del 0,04, de forma deseable menos del 0,02, 0,01, 0,001, 0,0001, 0,00001, 0,000001 por ciento en peso de cromo hexavalente, de forma especialmente preferida no contienen esencialmente nada de cromo hexavalente. La cantidad de cromo hexavalente presente en las composiciones de la invención es deseable que se reduzca al mínimo. Con preferencia estarán presentes solamente trazas de cromo hexavalente en la composición y en el recubrimiento de transformación depositado, en las mismas cantidades en las que los elementos traza se hallan en las materias primas empleadas o en los sustratos tratados. Con preferencia especial no estará presente nada de cromo hexavalente.

10 Ya es conocida por la técnica anterior la oxidación de una cierta cantidad de cromo trivalente de un recubrimiento para formar el cromo hexavalente, véase la patente US-5,304,257. En la presente invención es deseable que los recubrimientos formados con las composiciones secadas "in situ" según la invención contengan cromo hexavalente solamente en las cantidades mencionadas en el párrafo inmediatamente anterior, es decir, muy poco o nada de cromo hexavalente. Los expertos comprenderán fácilmente que la invención incluye recubrimientos que, una vez secados "in situ", no contienen cromo hexavalente pero que, debido a la posterior exposición a la intemperie o a otros tratamientos, pueden contener cromo hexavalente como resultado de la oxidación del cromo trivalente del recubrimiento.

15 En una forma preferida de ejecución de la invención, la composición y el recubrimiento resultante secado "in situ" están sustancialmente libres, de forma deseable esencialmente libres de cromo hexavalente. Con mayor preferencia, cualquier cromo hexavalente estará presente cantidades del orden de trazas o menos y con preferencia especial las composiciones no contendrán en absoluto cromo hexavalente.

20 Varias formas de ejecución de la invención incluyen procesos de tratamiento de superficies ya descritas previamente, opcionalmente en combinación con otros pasos de proceso, que pueden ser convencionales de por sí, por ejemplo la limpieza previa, el enjuague (lavado) y posterior aplicación de recubrimiento protector sobre los formados según la invención, composiciones útiles para tratar superficies descritos previamente y artículos fabricados que incluyen superficies tratadas con arreglo al proceso de la invención. Con independencia de la concentración del componente (A), los aniones fluorometalato son con preferencia fluorsilicato (es decir, SiF_6^{-2}), fluoritanato (es decir, TiF_6^{-2}) y/o fluorcirconato (es decir, ZrF_6^{-2}), con mayor preferencia fluoritanato o fluorcirconato, con preferencia especial fluorcirconato.

25 En general, la composición de trabajo que se empleará en el proceso según esta invención tiene una concentración por lo menos de, con preferencia creciente en el orden indicado: 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, 5,0, 5,1, 5,2, 5,3, 5,4, 5,5, 5,6, 5,7, 5,8, 5,9, 6,0, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9, 7,0, 7,1, 7,2, 7,3, 7,4, 7,5, 7,6, 7,7, 7,8, 7,9, 8,0, 8,1, 8,2, 8,3, 8,4, 8,5, 8,6, 8,7, 8,8, 8,9, 9,0, 9,1, 9,2, 9,3, 9,4, 9,5, 9,6, 9,7, 9,8, 9,9, 10,0, 10,1, 10,2, 10,3 milimoles de aniones de fluorometalato, componente (A), por kilogramo de la composición de trabajo total, esta unidad de concentración puede aplicarse libremente a continuación a cualquiera de los demás componentes y también a los aniones de fluorometalato y en lo sucesivo se abreviará normalmente con "mM/kg". De modo independiente, en la composición de trabajo, la concentración de iones fluorometalato, por lo menos por economía será inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 27,0, 26,0, 25,0, 24,0, 23,0, 22,0, 21,0, 20,0, 19,0, 18,5, 18,0, 17,5, 17,0, 16,5, 16,0, 15,5, 15,0, 14,5, 14,0, 13,5, 13,0, 12,5, 12,0, 11,5, 11,0, 10,9, 10,8, 10,7 mM/kg.

30 Si se pretende utilizar la composición de trabajo en un proceso, en el que se van a aplicar por lo menos dos tratamientos según la invención sobre el sustrato, entonces la concentración de aniones de fluorometalato se situará con preferencia todavía mayor en un valor inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado, 15, 12, 10, 8,0, 1,0, 6,5, 6,0, 5,5 ó 5,1 mM/kg. En el caso de que se desee solamente un tratamiento con una composición según la invención, entonces para conseguir la protección anticorrosiva máxima la concentración de aniones fluorometalato se situará con preferencia por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, en: 9,0, 9,5, 9,7, 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5, 13,0, 13,5, 14,0, 15,0, 16,0, 17,0, 18,0, 19,0, 20,0, 21,0, 22,0, 23,0 ó 24,0 mM/kg.

35 Es deseable que el catión para el anión fluorometalato se elija entre los iones del Grupo IA (del Sistema Periódico) o los iones amonio.

El catión es con preferencia K o H, con preferencia especial H.

40 La concentración total de cationes de cromo trivalente en una composición de trabajo según la invención es por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, de: 3,8, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,3, 14,5, 14,7, 15, 15,5, 16, 16,5, 17, 17,5, 18, 18,5, 19, 19,5, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35 g/l y de modo independiente, fundamentalmente por razones económicas, inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 46, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 37, 36 g/l.

65

Puede aportarse opcionalmente un componente de iones fluoruro libres (C), que puede formar parte o no de cualquiera de los componentes de (A) a (B) mencionados inmediatamente antes. Este componente puede aportarse a la composición con el ácido fluorhídrico o con cualquiera de sus sales neutralizadas parcial o totalmente, que sean suficientemente solubles en agua. Por lo menos por economía, el componente (C) se aporta con preferencia con el ácido fluorhídrico acuoso y de modo independiente estará presente con preferencia en una concentración que es por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, de: 0,10, 0,30, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 ó 0,90 partes por mil de su equivalente estequiométrico en forma de HF. Con independencia, en una composición de trabajo que se vaya a utilizar en un proceso según la invención, la concentración de componente (C), medida en forma de su equivalente estequiométrico en forma de HF, será con preferencia inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 10, 8,0, 6,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,5, 1,3 ó 1,1 partes por mil. Los expertos ya conocen las fuentes apropiadas de iones fluoruro libres. Con preferencia, la fuente de (C) es el HF.

El componente (D), si se emplea, se elige entre los tensioactivos aniónicos, por ejemplo las sales de ácidos carboxílicos, alquilsulfonatos, fenilsulfonatos sustituidos por alquilo; los tensioactivos no iónicos, por ejemplo los alcoholes difenilacetilénicos sustituidos por alquilo y polioxitilenos de nonilfenol; y los tensioactivos catiónicos, por ejemplo las sales de alquilamonio; todos ellos pueden contener y con preferencia contienen átomos de flúor unidos directamente a los átomos de carbono de sus moléculas. Cada molécula de tensioactivo empleado contiene con preferencia una porción hidrófoba que (i) está unida mediante una cadena continua y/o mediante un anillo de enlaces covalentes; (ii) contiene un número de átomos de carbono que es por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, de 10, 12, 14 ó 16 y con independencia y con preferencia es inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 30, 26, 22 ó 20; y (iii) no contiene ningún otro átomo excepto hidrógeno, halógeno y átomos de oxígeno unidos mediante enlace éter. El componente (D) es con preferencia especial un tensioactivo fluorado no iónico, estos materiales ya son conocidos en la técnica y son productos comerciales suministrados p.ej. con el nombre de Zonyl[®] por la empresa E.I. du Pont de Nemours and Company.

Una composición de trabajo según la invención puede contener, la preferencia es creciente en el orden indicado, por lo menos 0,010, 0,030, 0,050, 0,070, 0,080, 0,090 ó 0,100 partes por mil del componente (D) y con independencia y con preferencia, fundamentalmente por razones económicas, contiene menos de, la preferencia es creciente en el orden indicado: 5,0, 2,5, 1,30, 0,80, 0,60, 0,40, 0,30, 0,20, 0,18, 0,15, 0,13 ó 0,11 partes por mil del componente (D).

El pH de una composición empleada según la invención es con preferencia por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, de 2,10, 2,30, 2,50, 2,70, 2,90, 3,0, 3,10, 3,20, 3,30, 3,40, 3,50, 3,55 ó 3,60 y con independencia y con preferencia es inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado, 5,0, 4,95, 4,90, 4,80, 4,70, 4,60, 4,50, 4,40, 4,30, 4,20, 4,10, 4,00, 3,90, 3,80 ó 3,70. Un componente para el ajuste del pH (E), que puede formar parte o no de cualquiera de los componentes de (A) a (D) mencionados inmediatamente antes podrá añadirse a la composición en una cantidad suficiente para producir un pH situado dentro del intervalo mencionado previamente, si fuera necesario. Un componente para el ajuste del pH puede ser cualquier ácido o base, ya conocidos en la técnica, que no interfiera con los objetos de la invención. En una forma de ejecución, el componente para ajustar el pH es un ácido, de modo deseable el HF, que además puede aportar iones fluoruro libres (C). En otra forma de ejecución, el componente para ajustar el pH es una base y de modo deseable es el hidróxido amónico.

Las composiciones diluidas dentro de estos intervalos preferidos, que incluyen los ingredientes activos necesarios de (A) a (B) solamente, pueden tener una viscosidad inadecuada para ser autoportantes del grosor deseado para el retoque de zonas que no pueden colocarse en posición sustancialmente horizontal durante el tratamiento y el secado, en tal caso, podrá utilizarse como componente opcional (F) uno de los materiales ya conocidos en la técnica, por ejemplo las gomas naturales, polímeros sintéticos, sólidos coloidales o similares, hecho que ya es conocido en general en la técnica, a menos que uno o varios de los demás componentes opcionales de la composición ya aporten una viscosidad suficiente. Si la composición característica de tratamiento se tiene que aplicar en un proceso según la invención mediante el uso de un fieltro saturado u otro material similar, entonces raramente se necesitará el componente (F) y normalmente se omitirá su presencia, porque la mayoría de agentes que aumentan la viscosidad son susceptibles de quedar apartados de la composición de tratamiento por lo menos parcialmente por la filtración, que realizan los aplicadores de este tipo.

Una composición de trabajo según la invención puede aplicarse sobre una pieza metálica y secarse sobre ella por cualquier método conveniente, los expertos podrán intuir fácilmente varios de ellos. Por ejemplo, el recubrimiento del metal con una película líquida puede efectuarse por inmersión de la superficie en un recipiente que contenga la composición líquida, por pulverización de la composición sobre la superficie, por recubrimiento de la superficie pasándola entre rodillos superior e inferior, estando el rodillo inferior inmerso en un recipiente que contiene la composición líquida, por contacto con una brocha o un filtro saturado con la composición líquida de tratamiento y similares o por una combinación de estos métodos. Las cantidades en exceso de la composición líquida que puedan eventualmente permanecer sobre la superficie antes del secado podrán quitarse antes del secado por cualquier método conveniente, por ejemplo el drenaje por fuerzas de gravedad, pasando rodillos y otros similares.

En un método especialmente ventajoso de aplicación del líquido de tratamiento en un proceso según esta invención se emplea el aplicador descrito en las patentes US-5,702,759 y 6,010,263 de White y col., cuyos contenidos, excepto cualquier parte que pueda ser inconsistente con cualquier hecho establecido explícitamente en la presente, se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

5 La temperatura durante aplicación de la composición líquida puede ser cualquier temperatura dentro del intervalo líquido de la composición, aunque por conveniencia y por economía de la aplicación, normalmente es preferida la temperatura ambiente, es decir, una temperatura de 20 a 27°C.

10 La aplicación de composiciones de la presente invención proporciona un anclaje adhesivo mejorado para las capas protectoras aplicadas posteriormente, por ejemplo pinturas, lacas y otros recubrimientos basados en resinas.

15 La cantidad de composición aplicada en un proceso con arreglo a esta invención se elige con preferencia de modo que, después del secado "in situ", se obtenga una resistencia a la corrosión en las partes de la superficie tratadas según la invención por lo menos tan buena como en las partes de la misma superficie, en las que está presente el recubrimiento protector inicial y en las que no se ha aplicado un proceso según la invención. Normalmente para la mayoría de recubrimientos de transformación protectores de tipo cromato habitual, dicha protección se logrará si la masa total adicional (después del secado) de recubrimiento aplicado en un proceso según la invención se sitúa por lo menos, la preferencia es creciente en el orden indicado, en: 0,005, 0,010, 0,015, 0,020, 0,025, 0,030, 0,035, 20 0,040, 0,045, 0,050, 0,055 ó 0,060 gramos por metro cuadrado de superficie recubierta (que a continuación se abreviará habitualmente con "g/m²"). Con independencia, se conseguirá normalmente por lo menos una resistencia a la corrosión igual al caso, en el que no hay masa adicional y, por tanto, con preferencia por razones de economía, la masa adicional es inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 1,00, 0,70, 0,50, 0,30, 0,20, 0,15, 0,10, 0,090, 0,085, 0,080 ó 0,075 g/m².

25 Puede hacerse el seguimiento de la masa adicional de película protectora formada con un proceso según la invención y controlarse de modo conveniente midiendo el peso o masa adicional de los átomos metálicos en los aniones del componente (A) ya definido anteriormente, o de cromo, excepto en los casos inusuales, en los que el recubrimiento protector inicial y/o el sustrato metálico subyacente contenga el o los mismos elementos metálicos. La cantidad de estos átomos metálicos puede medirse por cualquiera de las técnicas analíticas convencionales, que los expertos ya conocen. Las mediciones más fiables implican normalmente la disolución del recubrimiento de la zona conocida del sustrato recubierto y la determinación del contenido del metal de interés en la solución resultante. El peso adicional total puede calcularse entonces a partir de la relación ya conocida entre la cantidad del metal en el componente (A) y el peso total de la parte de la composición total que queda después del secado. Sin embargo, este método a menudo no resulta práctico para el uso en esta invención, porque la zona retocada no siempre está definida con precisión. Una alternativa más práctica se consigue por lo general con espectrógrafos de rayos X que analizan zonas pequeñas y que, después del calibrado convencional, pueden medir directamente la o las cantidades por unidad de área del o de los elementos metálicos individuales que están presentes en un recubrimiento, exentos de casi todas las interferencias, excepto los mismos elementos que están presentes en otros recubrimientos presentes, o en una capa fina próxima a la superficie o en la superficie metálica subyacente propiamente dicha.

30 La eficacia de un tratamiento según la invención parece que resultará afectado por las cantidades totales de los ingredientes activos, que se secan "in situ" en cada una de las zonas unitarias de las superficies tratadas y por la naturaleza de los ingredientes y sus proporciones recíprocas, en menor grado por la concentración de la composición acuosa ácida empleada. No se ha observado que la velocidad de secado tenga efectos técnicos en la invención, aunque puede ser importante por razones económicas. Si fuera práctico teniendo en cuenta el tamaño del objeto a tratar y el tamaño de las zonas del objeto a tratar, el secado podría acelerarse colocando la superficie a tratar, ya sea antes, ya sea después de aplicar la composición líquida a la superficie en un proceso según la invención, en una estufa, aplicando un calentamiento por radiación o por microondas u otros similares. Si se desea un tratamiento rápido, pero no es oportuno colocar el objeto completo dentro de la estufa, entonces puede utilizarse una fuente portátil de aire caliente o de radiación que se dirigirá solamente a la o a las zonas retocadas. En cualquier caso, el calentamiento de la superficie antes del tratamiento es preferido al calentamiento después del tratamiento, si fuera práctico podrán aplicarse satisfactoriamente temperaturas de calentamiento previo por lo menos de 65°C. Si se dispone de tiempo abundante a un coste económico aceptable, se aplicará una película líquida de esta invención y se dejará secar simplemente de forma espontánea en atmósfera ambiente con resultados igualmente buenos, en lo que respecta a la calidad protectora del recubrimiento. Los expertos podrán encontrar fácilmente los métodos apropiados para cada caso particular.

35 40 45 50 55 60 65 Con preferencia, la superficie a tratar según la invención en primer lugar se limpia para eliminar cualquier contaminante, en especial contaminantes orgánicos y partículas finas y/o inclusiones de metales ajenos. Tal limpieza puede realizarse por métodos que los expertos ya conocen y que deberán adaptarse al tipo particular de sustrato a tratar. Por ejemplo, en el caso de superficies de acero galvanizado, el sustrato se limpia con preferencia especial con un producto de limpieza alcalino caliente convencional, después se enjuaga con agua caliente y se seca. En el caso del aluminio, la superficie a tratar en primer lugar se pone en contacto con preferencia especial con un producto de limpieza alcalino caliente convencional, después se enjuaga con agua caliente, después opcionalmente se pone

en contacto con un enjuague de ácido neutralizador y/o se desoxida, después se pone en contacto con una composición ácida acuosa, del modo descrito previamente. Normalmente los métodos de limpieza apropiados para los metales subyacentes serán también satisfactorios para cualquier parte del recubrimiento protector inicial, que también se haya aplicado por un proceso según la invención, pero deberá tenerse cuidado en el momento de elegir el método de limpieza y la composición limpiadora, para que no dañen las propiedades protectoras del recubrimiento protector inicial en las zonas, que se vayan a retocar. Si el recubrimiento protector inicial tiene un grosor suficiente, la superficie puede limpiarse satisfactoriamente con un abrasivo físico, por ejemplo papel de lija u otro abrasivo similar, al igual que la o las zonas a retocar y cualquier zona solapante deseada, en la que el recubrimiento protector inicial está todavía firme alrededor de las zonas dañadas que conviene retocar. Seguidamente puede quitarse la amoladura (las virutas) por soplado, cepillado, enjuague o mediante una herramienta limpiadora, por ejemplo un trapo húmedo. Se ha encontrado que, cuando se aplica una abrasión seca como último método de limpieza preparatoria, la resistencia a la corrosión del recubrimiento normalmente será menor que el óptimo y el recubrimiento presentará un aspecto sucio. Sin embargo, la abrasión seca y posterior fregado, p.ej. con un trapo limpio, o enjuague serán un método de limpieza satisfactorio y a menudo preferido. Una indicación de que la superficie está suficientemente limpia consiste en que una película de agua pulverizada sobre la superficie se secará sin formar gotas. Un proceso preferido es la abrasión empleando un estropajo del tipo Scotch-Brite™, suministrado por la empresa 3M Corporation, o similar un material abrasivo similar, y posterior frote de la superficie con un paño limpio "Chem Wipe", producto comercial de la empresa Henkel Corporation, realizado con arreglo a la invención.

Después de la limpieza preparatoria, la superficie puede secarse por absorción del fluido de limpieza, evaporación o cualquier otro método, que los expertos ya conocen. La resistencia a la corrosión normalmente es inferior a la óptima cuando se deja una pausa entre la limpieza preparatoria, la limpieza, el secado y el recubrimiento de la superficie. El tiempo entre la limpieza o la limpieza, el secado y el recubrimiento la superficie debería ser inferior a, en orden creciente de preferencia: 48, 24, 12, 6,0, 5,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,50, 0,25 ó 0,1 horas.

Normalmente es preferible, como precaución durante un proceso de retoque según la invención, aplicar la composición empleada para el retoque no solo al metal obviamente desnudo o a las zonas obviamente dañadas del recubrimiento protector inicial, sino también a la zona de transición o de solapamiento al recubrimiento protector inicial aparentemente no dañado adyacente a las zonas que obviamente necesitan el retoque. Dando preferencia creciente al orden indicado, dicha zona de transición tiene una anchura por lo menos de: 0,2, 0,5, 0,7, 1,0, 1,5 ó 2,0 milímetros y con independencia y con preferencia, fundamentalmente por razones económicas, es inferior a, la preferencia es creciente en el orden indicado: 25, 20, 15, 10, 8,0, 6,0, 5,0 ó 3,0 milímetros.

En principio puede retocarse con eficacia cualquier tipo de recubrimiento protector inicial con muchas finalidades por un procedimiento según esta invención. En particular, pero sin limitación, pueden retocarse con eficacia por un proceso según esta invención los recubrimientos de transformación producidos sobre un metal subyacente con arreglo a las enseñanzas de una cualquiera de las patentes US, cuyas descripciones se incorporan a la presente en su totalidad como referencias, salvo en cualquier pasaje que puede ser inconsistente con cualquiera de los hechos aquí establecidos: patente US-5,769,667 de 23 de junio de 1998, de Dolan; patente US-5,700,334 de 23 de diciembre de 1997, de Ishii y col.; patente US-5,645,650 de 8 de julio de 1997, de Ishizaki y col.; patente US-5,683,816 de 4 de noviembre de 1997, de Goodreau; patente US-5,595,611 de 21 de enero de 1997, de Boulos y col.; patente US-5,551,994 de 3 de setiembre de 1996, de Schriever; patente US-5,534,082 de 9 de julio de 1996, de Dollman y col.; patente US-5,507,084 de 16 de abril de 1996, de Ogino y col.; patente US-5,498,759 de 12 de marzo de 1996, de Nakada y col.; patente US-5,498,300 de 12 de marzo de 1996, de Aoki y col.; patente US-5,487,949 de 30 de enero de 1996, de Schriever; patente US-5,472,524 de 5 de diciembre de 1995; patente US-5,472,522 de 5 de diciembre de 1995, de Kawaguchi y col.; patente US-5,452,884 de 3 de octubre de 1995; patente US-5,451,271 de 19 de setiembre de 1995, de Yoshida y col.; patente US-5,449,415 de 19 de setiembre de 1995, de Dolan; patente US-5,449,414 de 12 de setiembre de 1995, de Dolan; patente US-5,427,632 de 27 de junio de 1995, de Dolan; patente US-5,415,687 de 16 de mayo de 1995, de Schriever; patente US-5,411,606 de 2 de mayo de 1995, de Schriever; patente US-5,399,209 de 21 de marzo de 1995, de Suda y col.; patente US-5,395,655 de 7 de marzo de 1995, de Kazuyuki y col.; patente US-5,391,239 de 21 de febrero de 1995, de Boulos; patente US-5,378,392 de 3 de enero de 1995, de Miller y col.; patente US-5,366,567 de 22 de noviembre de 1994, de Ogino y col.; patente US-5,356,490 de 18 de octubre 1994, de Dolan y col.; patente US-5,342,556 de 30 de agosto de 1994, de Dolan; patente US-5,318,640 de 7 de junio de 1994, de Ishii y col.; patente US-5,298,092 de 29 de marzo de 1994, de Schriever; patente US-5,281,282 de 25 de enero 1994, de Dolan y col.; patente US-5,268,042 de 7 de diciembre de 1993, de Carlson; patente US-5,261,973 de 16 de noviembre de 1993, de Sienkowski y col.; patente US-5,242,714 de 7 de setiembre de 1993, de Steele y col.; patente US-5, 143,562 de 1 de setiembre de 1992, de Boulos; patente US-5,141,575 de 25 de agosto de 1992, de Yoshitake y col.; patente US-5,125,989 de 30 de junio de 1992, de Hallman; patente US-5,091,023 de 25 de febrero de 1992, de Saeki y col.; patente US-5,089,064 de 18 de febrero de 1992, de Reghi; patente US-5,082,511 de 21 de junio de 1992, de Farina y col.; patente US-5,073,196 de 17 de diciembre de 1991; patente US-5,045,130 de 3 de setiembre de 1991, de Gosset y col.; patente US-5,000,799 de 19 de marzo de 1991, de Miyawaki; patente US-4,992,196 de 13 de febrero de 1991, de Hallman.

Un proceso con arreglo a esta invención se aplica con ventaja especial para retocar una superficie, en la que las partes no dañadas están protegidas por un recubrimiento elegido entre el grupo formado por un recubrimiento de

transformación de tipo fosfato, un recubrimiento de transformación de tipo cromato y un recubrimiento de transformación producido por contacto de una superficie predominantemente aluminífera o predominantemente cincífera con una solución ácida de tratamiento, formada por lo menos por uno de los siguientes: fluorsilicato, fluortitanato y fluorcirconato.

5 Obviamente pueden recubrirse también mediante un proceso según la invención las superficies metálicas sobre las que se haya aplicado previamente cualquier otro tipo de recubrimiento protector o en las que previamente no se haya aplicado deliberadamente ningún recubrimiento.

10 La práctica de esta invención puede seguir apreciándose tomando en consideración los siguientes ejemplos no limitantes de ejecución.

Ejemplos

15 Ejemplo 1

Se preparan tres composiciones que contienen diferentes concentraciones de cromo trivalente y se recogen en la tabla 1. Se añade a 71°C [160°F] una cantidad de cromo (III) fluoruro, que se indica en la tabla 1 para cada fórmula y se mezclan hasta que se hayan disuelto por completo. Se enfría la solución a temperatura ambiente y se le añade el ácido fluorcircónico. El pH es de 2,7 y se ajusta a pH 4 por adición de hidróxido amónico.

Tabla 1

| componente | cantidad (g/litro) | | |
|-------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | fórmula A | fórmula B | fórmula C |
| CrF ₃ -4H ₂ O | 15,5 | 31,0 | 46,5 |
| ácido fluorcircónico del 45 % | 2,22 | 4,44 | 6,66 |
| agua destilada | el resto | el resto | el resto |

25 Se rascan con un estropajo Scotch-Brite™ dos paneles de aluminio 2024-T3 desnudo, que es un producto comercial, hasta eliminar la capa oxidada de su superficie. Se tratan en total seis paneles, dos para cada composición de la tabla 1. Cada panel recibe dos capas (una aplicada horizontalmente y la segunda aplicada verticalmente) con un solapamiento del 50% de las líneas aplicadas en sentido paralelo, lo cual significa que todas las superficies por lo menos dos capas de tratamiento. Se dejan secar los paneles sin enjuagarlos y se reticulan (curan) a temperatura y humedad ambiental durante 3 días. Se someten todos los paneles durante 168 horas al ensayo de la niebla salina con arreglo a la norma ASTM B 117. Los paneles de la fórmula A presentan 75 cráteres por cada panel de 3x6 pulgadas. Los paneles de la fórmula B son un panel sin cráteres y otro panel con 3 cráteres. Los paneles de la fórmula C no presentan cráteres, pero tienen una coloración negra y gris oscura.

35 Evaluación comparativa

Se comparan las prestaciones de la fórmula A, modificada del modo indicado en la tabla 1A, aplicada y secada "in situ" con dos productos de la técnica anterior.

40 Se comparan las prestaciones de la fórmula 1, que es una composición que contiene cromo hexavalente y se formula para emplearse mediante secado "in situ"; la fórmula 2, que es una composición que contiene cromo trivalente y está libre de cromo hexavalente, es útil para operaciones de recubrimiento en las que el sustrato se enjuaga después del contacto con la composición de recubrimiento, las dos son productos comerciales suministrados por la empresa Henkel Corporation; y la fórmula A en forma de recubrimientos secados "in situ".

45 Tabla 1A

| componente | cantidad (g/litro) | | |
|-------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | fórmula 1 | fórmula A | fórmula 2 |
| ácido crómico en escamas | 8,56 | | |
| CrF ₃ -4H ₂ O | | 15,5 | |
| CrOHSO ₄ del 35% | | | 4,45 |
| ácido fosfórico del 75% | 1,00 | | |
| espesante | 0,94 | 0,94 | |
| tensioactivo | 0,10 | 0,10 | |
| ácido fluorcircónico del 40% | 2,22 | | 5,48 |
| ácido fluorcircónico del 45% | | 2,22 | |
| potasa cáustica líquida del 45% | | | 3,62 |
| agua destilada | el resto | el resto | el resto |

ES 2 381 213 T3

5 Se aplica el procedimiento de recubrimiento y ensayo de niebla salina del ejemplo 1 para las tres composiciones. En el ensayo de niebla salina según norma ASTM, la fórmula A se comporta mejor que la fórmula 2, la fórmula que contiene el cromo trivalente útil para las aplicaciones de recubrir y después enjuagar, pero no tan bien como la fórmula 1, que composición de cromo hexavalente formulada para el uso de secado "in situ".

Ejemplo 2

10 Se aplica la fórmula B del ejemplo 1 a 6 paneles adicionales que se han raspado con un estropajo Scotch-Brite™ para eliminar la capa de óxido de la superficie. Se aplica la fórmula B a los paneles, tal como se indica en la tabla 2, aplicando verticalmente las capas 1 y 3 y horizontalmente la capa 2, que tiene una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de las capas 1 y 3. Se exponen los paneles tratados al ensayo de la niebla salina durante 336 horas con arreglo a la norma ASTM B117. Los resultados se recogen en la tabla 2.

15 Tabla 2

| panel nº | cantidad de recubrimiento | número de capas | resultados de 336 horas de niebla salina |
|----------|---------------------------|-----------------|--|
| 1 | grande | 1 | sin cráteres |
| 2 | moderada | 1 | sin cráteres |
| 3 | grande | 2 | sin cráteres |
| 4 | moderada | 2 | sin cráteres; figura de escurrimiento de niebla salina |
| 5 | grande | 3 | sin cráteres; figura de escurrimiento de niebla salina |
| 6 | moderada | 3 | sin cráteres; figura de escurrimiento de niebla salina |

Ejemplo 3

20 Se prepara una composición según la invención, que se recoge en la tabla 3.

Tabla 3

| componente | cantidad (g) |
|-------------------------------------|--------------|
| agua destilada | 3854,08 |
| CrF ₃ -4H ₂ O | 124,00 |
| ácido fluorcircónico del 45% | 17,76 |
| total | 3995,84 |

25 Se ajusta el pH de la composición a 4 por adición de hidróxido amónico.

30 Del proveedor Kaiser, suministrador de la industria aeroespacial se obtienen paneles de los materiales siguientes: aluminio 2024, aluminio 6061, aluminio 7075. Se someten a la abrasión de un estropajo Scotch-Brite™ cinco paneles de cada material hasta eliminar la capa de óxido de la superficie. Se tratan los paneles con la composición de la tabla 3, que se prepara con arreglo al método descrito en el ejemplo 1. Cada panel recibe dos capas, con un solapamiento del 50 %, lo cual significa que todas las superficies reciben por lo menos dos capas de tratamiento, una en sentido vertical y una en sentido horizontal. Todos los paneles se someten al ensayo de la niebla salina según norma ASTM B 117. Los cinco paneles de aluminio 2024 superan las 336 horas del ensayo de niebla salina sin formar cráteres. Los cinco paneles de aluminio 6061 superan las 336 horas del ensayo de niebla salina sin formar cráteres. En el caso del aluminio 7075, tres paneles superan las 336 horas del ensayo de niebla salina sin formar cráteres. Dos paneles presentan cráteres poco importantes en las esquinas, pero también superan el ensayo de corrosión.

40 Ejemplo 4

45 Se prepara una composición según la invención del modo descrito en el ejemplo 3. Del proveedor Kaiser, suministrador de la industria aeroespacial se obtienen paneles de los materiales siguientes: aluminio 2024-T3, aluminio 6061 y aluminio 7075, así como aluminio 2024-T3 chapeado (clad) y aluminio 7075 chapeado. Se tratan los paneles con arreglo al procedimiento del ejemplo 3. En la tabla 4 se recogen los resultados del ensayo de la niebla salina con arreglo a la norma ASTM B117 para estos paneles.

Tabla 4

| 336 horas de ensayo de niebla salina (ASTM B117) | | | |
|--|------------|------------|------------|
| material aleado y chapeado | panel nº | | |
| | 1 | 2 | 3 |
| 2024-T3 chapeado | 0 cráteres | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 7075 chapeado | 0 cráteres | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 2024-T3 desnudo | 0 cráteres | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 6061 desnudo | 0 cráteres | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 7075 desnudo | 0 cráteres | 0 cráteres | 0 cráteres |

5

Ejemplo 5

10 Se prepara una composición según la invención del modo descrito en el ejemplo 3. Se recubren dos paneles de aluminio 2024-T3 con Alodine® 1600, un recubrimiento de transformación que contiene cromo hexavalente y es un producto comercial de Henkel Corporation, con arreglo al proceso descrito en el boletín técnico de Henkel nº 236149. Se recubren dos paneles diferentes de aluminio 2024-T3 con la fórmula 2, un recubrimiento de transformación que contiene cromo trivalente y es un producto comercial de Henkel Corporation, con arreglo al proceso descrito en el boletín técnico de Henkel nº 239583. Se dejan reticular (curar) los paneles durante el período de tiempo indicado en la tabla 5 y después se retocan con la composición del ejemplo 3. Los paneles reciben dos capas con un solapamiento del 50%, lo cual significa que todas las superficies reciben por lo menos dos capas de tratamiento, una en sentido vertical y una en sentido horizontal. Después se someten todos los paneles al ensayo de la niebla salina según la norma ASTM B117, los resultados se recogen en la tabla 5.

15

20

Tabla 5

| 336 horas de resistencia a la niebla salina después de retocar el recubrimiento existente | | | | |
|---|-------------------------|-----------------|------------|--|
| material aleación | recubrimiento existente | número de panel | | tiempo entre el recubrimiento original y la aplicación del retoque |
| | | 1 | 2 | |
| 2024-T3 desnudo | Alodine® 1600 | 0 cráteres | 0 cráteres | 2 horas |
| 2024-T3 desnudo | fórmula 2 | 0 cráteres | 0 cráteres | 2 horas |
| 2024-T3 desnudo | Alodine® 1600 | 0 cráteres | 0 cráteres | 2 semanas |
| 2024-T3 desnudo | fórmula 2 | 0 cráteres | 0 cráteres | 2 semanas |

Ejemplo 6

25

30

35

Se prepara una composición según la invención del modo descrito en el ejemplo 3. Se tratan paneles de aluminio 2024-T3 con arreglo al procedimiento del ejemplo 3, pero variando el material abrasivo según el método de abrasión mecánica. Los estropajos verdes Scotch Brite™ se han definido por el fabricante como estropajos de uso general Scotch Brite™ nº 96; mientras que los estropajos amarillos Scotch Brite™ se han descrito por el fabricante como Scotch Brite™ de desgaste abrasivo (Clear Blend Prep Scuff) nº 051131-07745. Las máquinas eléctricas orbitales de chorreo son las empleadas habitualmente en la industria aeroespacial y los expertos ya las conocen. Todos los paneles se someten a abrasión durante 3 minutos, se limpian con un trapo para quitar los residuos dejados por la abrasión y después se recubren con la composición de Ejemplo 3. Todos los paneles se someten al ensayo de la niebla salina según la norma ASTM B117, obteniéndose los resultados que se recogen en la tabla 6.

Tabla 6

| 336 horas de resistencia a la niebla salina sin afectación, variando el método Scotch Brite™ | | | | |
|--|--|--------------------------------------|-----------------|------------|
| material aleación | tipo de estropajo Scotch Brite™ empleado | método de abrasión mecánica | número de panel | |
| | | | 1 | 1 |
| 2024-T3 desnudo | verde | máquina eléctrica orbital de chorreo | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 2024-T3 desnudo | amarillo | máquina eléctrica orbital de chorreo | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 2024-T3 desnudo | verde | manual | 0 cráteres | 0 cráteres |
| 2024-T3 desnudo | amarillo | manual | 0 cráteres | 0 cráteres |

Ejemplo 7

- 5 Se prepara una composición según la invención y se aplica a los paneles de aluminio 6061 del modo descrito en el ejemplo 3. Cada panel reciba una o dos capas de la composición y después se deja reticular (curar) del modo indicado en la tabla 7. Se mide la resistencia eléctrica específica (resistividad) de la superficie en miliohmios con arreglo a la norma Mil-DTL-81706B, obteniéndose los resultados siguientes:

10 Tabla 7

| resistencia eléctrica sobre aluminio 6061 desnudo con arreglo a la norma militar Mil-DTL-81706B | | |
|---|--|---------------------------|
| número de capas | tiempo de reticulación (curado) (días) | resistividad (miliohmios) |
| 1 | 1 | 1,19 |
| 2 | 1 | 0,45 |
| 1 | 3 | 1,3 |
| 2 | 3 | 0,9 |

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento o retoque o ambas cosas: recubrimiento y retoque, de una superficie metálica, dicha composición contiene agua y:
- 5 (A) aprox. de 4,5 milimoles por kilogramo a 27 milimoles por kilogramo de un componente de aniones fluorometalato y mezclas de aniones de fluorometalato, cada uno de los aniones contiene:
- 10 (i) por lo menos cuatro átomos de flúor; y
 (ii) por lo menos un átomo de un elemento elegido entre el grupo formado por titanio, circonio, hafnio, silicio, aluminio y boro, y opcionalmente uno o los dos de
 (iii) por lo menos un átomo de hidrógeno ionizable; y
 (iv) por lo menos un átomo de oxígeno; y
- 15 (B) aprox. de 3,8 g/l a 46 g/l de cationes de cromo trivalente, en la que como fuente de cationes de cromo trivalente se incluye el fluoruro de cromo trivalente; dicha composición contiene menos del 0,04 por ciento en peso de cromo hexavalente.
- 20 2. La composición según la reivindicación 1, en la que los aniones de fluorometalato se eligen entre el grupo formado por los aniones fluorsilicato, fluortitanato y fluorcirconato y sus mezclas.
3. La composición según la reivindicación 1, en la que los aniones fluorometalato incluyen a los aniones fluorcirconato en una concentración comprendida entre 5,1 y 24 mM/kg; dicha composición líquida contiene menos del 0,06% de sílice dispersado y silicatos.
- 25 4. La composición según la reivindicación 3, que sustancialmente no contiene cinc.
5. La composición según la reivindicación 1, en la que los aniones de fluorometalato incluyen a los aniones fluorcirconato en una concentración comprendida entre 5,1 y 24 mM/kg; la concentración de cationes de cromo (III) está comprendida entre 3,8 g/l y 46 g/l; y la proporción entre el cromo trivalente y el circonio está comprendida entre 12 y 22.
- 30 6. La composición según la reivindicación 5 que incluye además de 0,070 a 0,13 partes por mil de moléculas tensioactivas de ésteres de alquilo fluorados.
- 35 7. Un proceso de recubrimiento o retoque o ambas cosas: recubrimiento y retoque, de una superficie, dicha superficie contiene por lo menos una zona de metal desnudo, por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente, o ambas cosas: por lo menos una zona de metal desnudo y por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente, dicho proceso consta de las operaciones de:
- 40 (I) depositar (aplicar) sobre superficie que se quiere recubrir, retocar, o ambas cosas: recubrir y retocar, una capa de una composición líquida según la reivindicación 1; y
 (II) secar la capa líquida formada en la operación (I) para obtener una superficie recubierta.
- 45 8. El proceso según la reivindicación 7, en el que la superficie comprende por lo menos una zona de metal desnudo y por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; y, en la capa de líquido se forma por lo menos sobre una zona de metal desnudo.
- 50 9. El proceso según la reivindicación 7, en el que la superficie consta por lo menos de una zona de metal desnudo adyacente por lo menos a una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; por lo menos una zona de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente consta de una primera porción y una segunda porción, en la operación (I), la capa líquida se aplica sobre ambas cosas: la zona de metal desnudo y por lo menos la primera porción de la zona adyacente de recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente; y el recubrimiento sobre un sustrato metálico subyacente se elige entre el grupo formado por un recubrimiento de transformación de tipo fosfato, un recubrimiento de transformación de tipo cromato y un recubrimiento de transformación producido por contacto de una superficie formada de modo predominante por hierro, titanio, aluminio, magnesio y/o cinc y aleaciones de los mismos, con una solución de tratamiento ácido, que consta por lo menos de uno de los siguientes: fluorsilicato, fluortitanato y fluorcirconato.
- 55 10. Un artículo fabricado que tiene por lo menos una porción que contiene la superficie recubierta según la reivindicación 7.
- 60 11. El artículo fabricado de la reivindicación 10, en el que por lo menos una porción está formada por aluminio, una aleación de aluminio o aluminio anodizado.