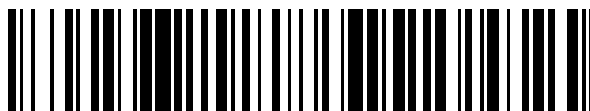


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 340**

51 Int. Cl.:

C23C 22/05 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2004** **E 04703979 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013** **EP 1585848**

54 Título: **Pretratamiento para aluminio y aleaciones de aluminio**

30 Prioridad:

23.01.2003 US 351752

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2013

73 Titular/es:

**THE UNITED STATES OF AMERICA AS
REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE
NAVY (100.0%)
BUILDING 435, SUITE A, NAVAL AIR WARFARE
CENTER AIRCRAFT DIVISION, 47076 LILJ
PATUXENT RIVER, MD 20670-1550, US**

72 Inventor/es:

**MATZDORF, CRAIG, A. y
NICKERSON, WILLIAM, C., JR.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 408 340 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

Pretratamiento para aluminio y aleaciones de aluminio.

Origen de la invención

- La invención descrita en el presente documento fue realizada por un empleado del Gobierno de Estados Unidos y puede ser fabricada y usada por o para el Gobierno con fines gubernamentales sin el pago de ningún derecho de autor sobre la misma o para la misma.

Solicitud de continuación

- La presente solicitud es una continuación en parte de la solicitud en trámite junto con la presente con número de serie 10/116.844 presentada el 5 de abril de 2002, que a su vez es una continuación en parte de la solicitud en trámite junto con la presente con número de serie 09/702.225 presentada el 31 de octubre de 2000 por Matzdorf et al., actualmente la patente de EE. UU. número 6.375.726B1 expedida el 23 de abril de 2002.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- La presente invención se refiere a la protección y pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio y al tratamiento de superficie de aluminio y sus aleaciones con composiciones novedosas y al procedimiento de uso de estas composiciones para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio a temperaturas iguales o superiores a la ambiente. Los revestimientos de pretratamiento proporcionan reconocimiento de color, resistencia a la corrosión mejorada, adhesión de revestimientos superpuestos, por ejemplo, pinturas, y mantienen una baja resistencia eléctrica de contacto en un ambiente corrosivo. De forma más específica, la presente invención se refiere a composiciones resistentes a la corrosión y al procedimiento de uso de las composiciones sobre aluminio y aleaciones de aluminio que comprende una solución acuosa ácida que contiene cantidades eficaces de al menos una sal de cromo trivalente soluble en agua, un hexafluorocirconato de metal alcalino, al menos un compuesto fluorado, al menos un compuesto de cinc y al menos un espesante soluble en agua.

Descripción de la técnica anterior

- Es una práctica habitual mejorar la resistencia a la corrosión y la unión de sucesivos revestimientos al aluminio y sus aleaciones revistiendo inicialmente o pretratando la superficie metálica con películas protectoras. El revestimiento de conversión potencia la resistencia a la corrosión de la superficie metálica no tratada y prepara la superficie para un revestimiento de acabado, que incluye pinturas y similares. En la mayoría de los casos, estos revestimientos de conversión o pretratamiento se aplican usando soluciones que contienen cromo hexavalente. Aunque estos revestimientos proporcionan una buena resistencia a la corrosión, se han llevado a cabo intentos por proporcionar un revestimiento no derivado del cromo más aceptable, debido a la preocupación acerca de los efectos laborales, de seguridad, salud y medioambientales del cromo hexavalente. El cromo hexavalente es altamente tóxico y es un conocido carcinógeno. Por lo tanto, las soluciones usadas para depositar estas películas protectoras, y las propias películas, son tóxicas y carcinógenas. Sin embargo, las películas cromadas proporcionan una adhesión y una resistencia a la corrosión excepcionales y son fáciles de aplicar mediante diversos procedimientos, incluidos la inmersión, la pulverización o mediante la técnica de sensibilización (*wipe-on*). Además, las leyes medioambientales y las normativas de OSH están obligando a los usuarios militares y comerciales a encontrar otros pretratamientos no cromados, no tóxicos. Además, el uso de revestimientos cromados de conversión se está encareciendo a medida que entran en vigor las normativas y los costes se hacen prohibitivos debido a las restricciones que está imponiendo la EPA. Por ejemplo, determinados procedimientos tales como los revestimientos de conversión cromados por pulverización están prohibidos debido a las normativas de OSH, obligando de este modo al uso de procedimientos no tan óptimos.

Los documentos EP 0 348 890 A1, EP 0 391 442 A1 y US 6 447 620 B1 describen procedimientos para producir revestimientos altamente resistentes a la corrosión sobre superficies metálicas tratando las superficies metálicas con una solución acuosa ácida que comprende iones de cromo trivalente y hexavalente en combinación con iones de hexafluorocirconato y cinc.

- Es de conocimiento general que las soluciones cromadas acuosas contienen compuestos químicos que disuelven parcialmente la superficie del metal, por ejemplo, aluminio, y forman películas insolubles conocidas como pretratamiento o revestimiento de conversión cromado. Estos revestimientos son resistentes a la corrosión y protegen el metal de diversos elementos que provocan la corrosión. Aunque estos revestimientos de conversión potencian la resistencia a la corrosión y mejoran las propiedades de unión o adhesión, los revestimientos tienen serios inconvenientes, es decir, la naturaleza tóxica de las soluciones a partir de las que

se preparan y la presencia de cromo hexavalente en las películas aplicadas. Esto es un grave problema para los operarios que manipulan la solución, por ejemplo, el desecho de la solución cromada usada, el agua de aclarado contaminada con compuestos cromados y los sistemas de revestimiento contaminados con compuestos cromados. No obstante, se pueden evitar estos problemas eliminando cromo hexavalente del procedimiento. Sin embargo, este procedimiento es caro y puede suponer un factor de coste importante en el procedimiento global de tratamiento del metal. Por lo tanto, es altamente deseable proporcionar procedimientos y revestimientos protectores que estén exentos de cromo hexavalente, pero que al mismo tiempo puedan impartir propiedades de resistencia a la corrosión y de unión que sean comparables a las impartidas por los revestimientos de conversión a base de compuestos cromados convencionales. Es de especial interés el uso de revestimientos de conversión cromados para aluminio y sus aleaciones, por ejemplo, el revestimiento de objetos grandes, tales como aeronaves. Por lo tanto, sería deseable proporcionar un revestimiento protector para aluminio y sus aleaciones que utilice compuestos químicos relativamente no tóxicos que sirvan como alternativa a los revestimientos tóxicos de cromo hexavalente.

Compendio de la invención

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio como se define en la reivindicación 1, a aluminio y aleaciones de aluminio pretratados como se define en la reivindicación 11 y a una composición para pretratar aluminio y aleaciones de aluminio como se define en la reivindicación 21.

20 Por tanto, la invención comprende un pretratamiento acuoso ácido de cromo trivalente (TCP) de aluminio y aleaciones de aluminio y el procedimiento para proporcionar reconocimiento de color e identificación del revestimiento y mejorar las propiedades de adhesión y resistencia a la corrosión de las superficies de aluminio. De forma específica, la presente invención se refiere al pretratamiento de aluminio y a la composición y el procedimiento de pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio a temperaturas iguales o superiores a la ambiente que varían hasta aproximadamente 93,3 °C (200 °F). Las soluciones de pretratamiento comprenden una solución acuosa ácida con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y, preferentemente, de 3,7 a 4,0, y contienen, por litro de dicha solución, de aproximadamente 0,01 a 22 gramos de un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 0,01 a 12 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de aproximadamente 0,0 a 12 gramos y preferentemente de 0,01 a 1,2, por ejemplo, de 0,12 a 0,24 gramos, de al menos un compuesto fluorado seleccionado del grupo que consiste en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato de metal alcalino y diversas combinaciones o mezclas de los mismos, de aproximadamente 0,001 a 10 gramos de al menos un compuesto de cinc, de aproximadamente 0,0 a 10 gramos por litro y, preferentemente, de 0,5 a 1,5 gramos de al menos un espesante soluble en agua, y de 0,0 a 10 gramos por litro y, preferentemente, de 0,5 a 1,5 gramos de al menos un tensioactivo no iónico, catiónico o aniónico, soluble en agua, no conteniendo la solución acuosa ácida, sustancialmente, cromo hexavalente.

Un defecto de las composiciones y procedimientos descritos por los revestimientos de TCP anteriores es la falta de un cambio de color significativo o reconocimiento de color en el revestimiento así depositado, especialmente cuando se usa como pretratamiento para aleaciones de aluminio. De forma típica, los revestimientos a base de compuestos cromados tienen un color iridiscente de dorado a marrón que identifican fácilmente los encargados del procesamiento, el personal de control de calidad y otros usuarios en el campo técnico. En general, un color dorado sobre componentes de aluminio significa que está presente un pretratamiento cromado y el color es útil para este tipo de control de calidad, independientemente del comportamiento técnico del revestimiento, tal como la resistencia a la corrosión o la adhesión de la pintura. De forma típica, los revestimientos de TCP descritos hasta el momento tienen un color de azul claro a violáceo a color castaño, en función de las condiciones del procedimiento, que es muy difícil ver en luz mixta, tal como en el interior de una instalación de producción, en un taller de reparación o en una planta de fabricación. El TCP sobre algunas superficies como aleaciones de aluminio chapadas es prácticamente incoloro. Por lo tanto, para proporcionar un medio de identificación de color o reconocimiento del revestimiento, la presente invención se refiere a composiciones y procedimientos para preparar un revestimiento resistente a la corrosión para aluminio y aleaciones de aluminio.

Las composiciones comprenden tratar los sustratos de aluminio con una solución acuosa ácida que contiene sulfato de cromo trivalente básico, un hexafluorocirconato de metal alcalino y, opcionalmente, un espesante a base de celulosa y un estabilizante de tetrafluoroborato de metal alcalino y/o de hexafluorosilicato de metal alcalino. Además, la composición también debe contener un compuesto a base de cinc, por ejemplo, una sal divalente, para impartir reconocimiento de color al revestimiento así producido.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar aluminio y sus aleaciones pretratados tratando dicho aluminio con una solución acuosa que comprende un compuesto de cromo trivalente, un hexafluorocirconato de metal alcalino, cantidades eficaces de un tetrafluoroborato y/o hexafluorosilicato de metal alcalino y al menos un compuesto de cinc, no conteniendo la solución acuosa, sustancialmente, cromo hexavalente, para mejorar las propiedades de resistencia eléctrica, adhesión y resistencia a la corrosión y

proporcionar reconocimiento de color para la identificación del aluminio revestido.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio con una solución acuosa ácida estable con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 que contiene cantidades eficaces de una sal de cromo trivalente, hexafluorocirconato y una sal de cinc divalente, no conteniendo la solución acuosa ácida, sustancialmente, cromo hexavalente, para proporcionar reconocimiento de color para la identificación del revestimiento.

De acuerdo con la presente invención se proporciona una solución acuosa ácida estable con una buena "vida de almacenamiento útil" que contiene sales de cromo trivalente, hexafluorocirconatos, sales de cinc divalente y un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 para el pretratamiento de aluminio y sus aleaciones a temperatura ambiente, no conteniendo dicha solución de pretratamiento ácida, sustancialmente, cromo hexavalente.

Estos y otros objetivos de la invención resultarán evidentes a partir de una descripción adicional y más detallada de la invención.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención se refiere a una solución acuosa, ácida, estable de compuestos de cromo trivalente con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y preferentemente de 3,7 a 4,0 y al uso de la misma a temperaturas iguales o superiores a la ambiente para pretratar aluminio y aleaciones de aluminio. Las soluciones acuosas estables comprenden de aproximadamente 0,01 a 22 gramos, por litro de solución, y preferentemente de aproximadamente 0,01 a 10 gramos por litro, por ejemplo 5-7 gramos, de al menos un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 0,01 a 12 gramos y preferentemente de aproximadamente 0,01 a 8,0 gramos, por ejemplo, 6-8 gramos, por litro de solución de al menos un hexafluorocirconato de metal alcalino, de aproximadamente 0,001 a 10 gramos y preferentemente de 0,1 a 5,0 gramos por litro de al menos un compuesto de cinc divalente, de aproximadamente 0,0 a 12 gramos y preferentemente de aproximadamente 0,01 a 1,2 gramos, por ejemplo, de 0,12 a 0,24 gramos, de al menos un tetrafluoroborato de metal alcalino, de 0,0 a 12 gramos y preferentemente de 0,01 a 1,2 gramos, por ejemplo, de 0,12 a 0,24 gramos, de un hexafluorosilicato de metal alcalino y cualquier combinación de dichos boratos y silicatos, de aproximadamente 0,0 a 10 gramos por litro de la solución y preferentemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos por litro de al menos un espesante soluble en agua, por ejemplo, espesante orgánico soluble en agua, y de 0 a 10 gramos de al menos un agente tensioactivo o humectante.
- En algunos pretratamientos, se pueden añadir los tetrafluoroboratos y/o hexafluorosilicatos de metales alcalinos a la solución en cantidades tan bajas como de 0,001 gramos por litro hasta los límites de solubilidad de los compuestos. Por ejemplo, se añade aproximadamente el 50 % por ciento en peso del fluorosilicato basado en el peso del fluorocirconato. En otras palabras, para 8 gramos por litro de la sal de fluorocirconato, se añaden a la solución aproximadamente 4,0 gramos por litro de fluorosilicato. Una alternativa es añadir aproximadamente de 0,01 al 100 por ciento en peso de la sal de fluoroborato basado en el peso de la sal de fluorocirconato. Preferentemente, se puede añadir de 1 al 10 por ciento en peso, por ejemplo, el 3 %, de la sal de fluoroborato basado en el peso de la sal de fluorocirconato. Un ejemplo específico comprende aproximadamente 8 gramos por litro de hexafluorocirconato de potasio, aproximadamente 6 gramos por litro de sulfato de cromo III básico, de aproximadamente 0,1 a 5,0 gramos por litro de sulfato de cinc divalente y de aproximadamente 0,12 a 0,24 gramos por litro de tetrafluoroborato de potasio. Una consecuencia importante de la adición de los aditivos estabilizantes, es decir, fluoroboratos y/o fluorosilicatos, es que la solución es estable y se mantiene el pH entre aproximadamente 2,5 y 5,5. No obstante, en algunos casos, las soluciones de pretratamiento pueden requerir pequeños ajustes del pH mediante la adición de cantidades eficaces de un ácido o base diluidos para mantener el pH en el intervalo de aproximadamente 2,5 a 5,5.
- El cromo trivalente se puede añadir a la solución como cualquier compuesto de cromo trivalente soluble en agua, preferentemente como una sal de cromo trivalente. De forma específica, al formular los revestimientos acuosos de la presente invención, se añade a la solución convenientemente la sal de cromo en su forma soluble en agua, siendo la valencia del cromo más 3. Algunos compuestos de cromo preferentes se incorporan a la solución acuosa en forma de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, Cr_2O_5 o $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ y diversas combinaciones de estos compuestos. Una concentración de cromo trivalente está preferente en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 10 gramos por litro de la solución acuosa y se ha descubierto que se obtienen resultados particularmente buenos de forma económica cuando el cromo está presente en este intervalo preferente. Una adición de fluorocirconato de metal alcalino preferente a la solución varía de aproximadamente 0,01 a 8,0 gramos por litro.
- Se puede variar la cantidad de sal de cinc para ajustar el color impartido al revestimiento, desde tan poco como 0,001 gramos por litro a 10 gramos por litro. El catión cinc^{2+} o cinc divalente se pueden suministrar mediante cualquier compuesto químico que se disuelva en agua y que sea compatible con los demás componentes de la composición. Algunos compuestos que son particularmente preferentes incluyen acetato

de cinc, telurio de cinc, tetrafluoroborato de cinc, molibdato de cinc, hexafluorosilicato de cinc, sulfato de cinc y cualquier combinación de los mismos en cualquier proporción.

5 El pretratamiento de aluminio y sus aleaciones se puede llevar a cabo a diversas temperaturas, incluida la temperatura de la solución de pretratamiento, que varía de temperatura ambiente, por ejemplo, de aproximadamente la temperatura de la sala a aproximadamente 93,3 °C (200 °F). No obstante, se prefiere el tratamiento a temperatura ambiente, en cuanto que elimina la necesidad de equipos de calentamiento. El revestimiento se puede secar al aire mediante cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, secado en horno, secado con aire forzado, exposición a lámparas de infrarrojos y similares. Para los propósitos de la presente invención, se pretende que el término "aluminio" incluya aluminio sustancialmente puro y cualquier aleación de aluminio que contenga diversos metales distintos y, en particular, cualquier aleación de aluminio que contenga más del 60 % en peso de aluminio.

10 Los ejemplos siguientes ilustran soluciones de pretratamiento estables y el procedimiento de uso de las soluciones para proporcionar reconocimiento de color y revestimientos con adhesión y resistencia a la corrosión mejoradas sobre aluminio y sus aleaciones. Los ejemplos 2, 4 y 5 están comprendidos por la presente invención. Los ejemplos 1, 3, 6 y 7 no están comprendidos por la presente invención, ya que no contienen ningún compuesto de cinc, pero representan la técnica anterior útil para la comprensión de la presente invención.

Ejemplo 1 (TCP5P) (no de acuerdo con la presente invención)

20 Una solución de pretratamiento acuosa ácida estable con un pH que varía de aproximadamente 3,45 a 4,0 para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio para formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre ellos que comprende, por litro de solución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico y aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio.

Ejemplo 2 (TCP5PZ2) (de acuerdo con la presente invención)

25 Una solución acuosa ácida estable con un pH que varía de aproximadamente 3,45 a 4,0 para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio para proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión y de color reconocible sobre ellos que comprende, por litro de solución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico, aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio y aproximadamente 1,0 gramo de sulfato de cinc.

Ejemplo 3 (TGP5B3) (no de acuerdo con la presente invención)

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

Ejemplo 4 (TCP5B3Z4) (de acuerdo con la presente invención)

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

40 Ejemplo 5 (TCP5PZA) (de acuerdo con la presente invención)

Una solución acuosa ácida estable para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio para proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión y de color reconocible sobre ellos que comprende, por litro de solución, aproximadamente 3,0 gramos de sulfato de cromo trivalente básico, aproximadamente 4,0 gramos de hexafluorocirconato de potasio y aproximadamente 5,0 gramos de acetato de cinc divalente.

45 Ejemplo 6 (no de acuerdo con la presente invención)

50 Aluminios y aleaciones de aluminio pretratados con propiedades de resistencia a la corrosión y de adhesión mejoradas, que comprenden dichos aluminios y aleaciones de aluminio tratados con una cantidad eficaz de una solución acuosa ácida con un pH que varía de aproximadamente 3,7 a 4,0 y que contiene, por litro de dicha solución, de aproximadamente 0,01 a 10 gramos de una sal de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 0,01 a 8 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de aproximadamente 0,01 a 1,2 gramos de al menos un compuesto fluorado seleccionado del grupo que consiste en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato de metal alcalino y mezclas de los mismos, de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un tensioactivo soluble en agua.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la presente invención)

Una solución acuosa ácida con un pH que varía de aproximadamente 2 a 6 para la preparación de revestimientos resistentes a la corrosión sobre aluminio y aleaciones de aluminio que, por litro de solución, consiste esencialmente en de aproximadamente 3,0 gramos a 22 gramos de una sal de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 1,5 gramos a 11,5 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un tensioactivo soluble en agua.

Antes de formar el pretratamiento de cromo trivalente, se trataron los sustratos de aluminio limpiando el aluminio durante aproximadamente 15 minutos a temperaturas que varían de aproximadamente 37,1 °C a 60 °C (100-140 °F) con un limpiador de fosfato alcalino Turco 4215 NC-LT, se aclararon con agua corriente y posteriormente se sumergieron en un desoxidante no cromado (Turco Smut Go NC) durante de aproximadamente 1 a 15 minutos en condiciones ambientales y después se aclararon de nuevo en agua corriente a temperatura ambiente. A continuación, se sumergieron los sustratos limpios en una solución ácida de sulfato de cromo trivalente en condiciones ambientales durante de aproximadamente 30 segundos a 60 minutos y posteriormente se aclararon en agua corriente a temperatura ambiente y se dejaron reposar hasta que se secaron. En un procedimiento alternativo, se pulverizaron los sustratos de aluminio con un limpiador de fosfato alcalino durante aproximadamente 15 minutos a temperaturas elevadas, después se aclararon en agua corriente fría y se pulverizaron con Turco Smut Go NC durante aproximadamente 30 segundos en condiciones ambientales.

El revestimiento de los sustratos de aluminio con las soluciones de cromo trivalente de la presente invención se puede llevar a cabo pulverizando, sensibilizando o sumergiendo los paneles de aluminio. La duración del contacto varía de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 5 minutos, pero puede ser necesario un contacto más prolongado, por ejemplo, de hasta sesenta minutos o más, cuando la concentración de cromo trivalente o la temperatura de la solución sea relativamente baja. Normalmente, la temperatura de la solución acuosa es inferior a 100 °C, por ejemplo, en el intervalo de 15 °C a 75 °C, por ejemplo, aproximadamente 25 °C. La temperatura del aluminio varía de aproximadamente 15 °C a 30 °C.

Tabla A-1, A-2 y A-3

Resultados de colorimetría

(Todas las lecturas se tomaron en un colorímetro D25PC2 de Hunterlabs)

Tabla A-1

Aleación de aluminio 2024-T3			
Pretratamiento	L	a	b
TCP5P	42,7	-0,3	-7,1
TCP5P	42,6	-0,4	-6,7
Ej. 1			
TCP5PZ2	34,9	-0,6	0,2
TCP5PZ2	36,0	-0,4	0,5
Ej. 2			

Tabla A-2

Aleación de aluminio 7075-T6			
Pretratamiento	L	a	b
TCP5P	38,4	0,1	-3,7
TCP5P	37,0	-0,2	-3,6
TCP5PZ2	34,3	-0,4	-0,1
TCP5PZ2	33,8	-0,9	0,2

Tabla A-3

Aleación de aluminio 2219-T87			
Pretratamiento	L	a	b
TCP5P	52,1	-2,2	-4,9
TCP5P	51,2	-1,0	-4,1
TCP5PZ2	41,4	-0,8	0,6
TCP5PZ2	43,6	-0,7	4,2

5 En las tablas A-1, A-2 y A-3, L es la escala de grises, donde L = 100 es blanco puro, L = 0 es negro puro y L = 50 es gris. Donde "a" es la escala de rojo a verde, y donde 0 es un valor neutro, +50 es rojo puro y -50 es verde puro. Donde "b" es la escala de amarillo a azul, y donde 0 es un valor neutro, +50 es amarillo puro y -50 es azul puro. La combinación de los valores "a" y "b" da el color deseado (por ejemplo: donde "-b", +"a" es violáceo, "b" = -50 y "a" = +50 es morado puro) y el valor de L muestra la oscuridad de los paneles.

Tabla B

Composiciones representativas y procedimientos para producir reconocimiento y cambio de color del revestimiento				
Nombre	Composición	Procedimiento	Comentarios	Comparación de documentación
TCP5P	3 gramos/litro de sulfato de cromo III básico y 4 gramos/litro de hexafluorocirconato de potasio EJ. 1	Permanencia de 2 a 5 minutos de la composición sobre superficie de aluminio en condiciones ambientales	Composición inicial y procedimiento que proporciona revestimiento <i>sin</i> cambio de color práctico	Ejemplo 7

TCP5B3	TCP5P y 0,12 gramos/litro de tetrafluoroborato de potasio EJ. 3	Permanencia de 2 a 5 minutos de la composición sobre superficie de aluminio en condiciones ambientales	Composición estabilizada y procedimiento que proporciona revestimiento <i>sin</i> cambio de color práctico	Ejemplo 6
TCP5PZ2	TCP5P y 1,0 gramos/litro de sulfato de cinc EJ. 2	Permanencia de 1 a 10 minutos de la composición sobre superficie de aluminio en condiciones ambientales	Composición inicial y procedimiento que proporciona revestimiento <i>con</i> cambio de color práctico	Invencción
TCP5B3Z4	TCP5B3 y 2,0 gramos/litro de sulfato de cinc EJ. 4	Permanencia de 1 a 10 minutos de la composición sobre superficie de aluminio en condiciones ambientales	Composición estabilizada y procedimiento que proporciona revestimiento <i>con</i> cambio de color práctico	Invencción
TCP5PZA	TCP5P y 5,0 gramos/litro de acetato de cinc EJ. 5	Permanencia de 1 a 10 minutos de la composición sobre superficie de aluminio en condiciones ambientales	Composición inicial tamponada y procedimiento que proporciona revestimiento <i>con</i> cambio de color práctico	Invencción

El término "cambio de color práctico" significa un color reconocible, fácilmente visible que no tiene un efecto perjudicial sobre el comportamiento frente a la corrosión del revestimiento. El término "sulfato de cromo III básico" se define en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Knowledge: volumen 6, 3ª edición (pág. 95-96).

La ventaja de la composición y el procedimiento es el cambio de color fácilmente visible y el reconocimiento impartidos al revestimiento así depositado en comparación con pretratamientos de aluminio a base de cromo trivalente descritos con anterioridad. Las tablas A-1, A-2 y A-3 detallan medidas colorimétricas de diversas aleaciones de aluminio revestidas con las soluciones de TCP descritas por la presente invención en comparación con las descritas con anterioridad sin el compuesto de cinc. La tabla B describe composiciones representativas y los procedimientos usados para depositar los revestimientos de pretratamiento de la presente invención en comparación con revestimientos de TCP anteriores sin una sal de cinc.

Cuando grandes superficies de aluminio no permitan la inmersión, o cuando se quiera pulverizar superficies verticales, se pueden usar agentes espesantes para retener las soluciones acuosas sobre la superficie durante un tiempo de contacto suficiente. Los espesantes empleados son espesantes solubles en agua o dispersables conocidos que se pueden añadir a las soluciones de cromo trivalente de la presente invención en cantidades que varían de aproximadamente 0,0 a aproximadamente 10 gramos por litro y preferentemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos por litro de la solución. Ejemplos específicos de estos aditivos incluyen los espesantes de celulosa preferentes, por ejemplo, hidroxipropil celulosa (por ejemplo, Klucel), etil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroximetil celulosa, metil celulosa, y algunos de los demás espesantes solubles en agua conocidos, tales como sílice coloidal, arcillas tales como bentonita, almidones, alúmina coloidal, goma arábica, tragacanto, agar y cualquier combinación de los mismos.

Para los propósitos de la presente invención, los tensioactivos solubles en agua se usan en cantidades que varían de aproximadamente 0,0 a aproximadamente 10 gramos por litro y preferentemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos por litro de la solución de TCP. Los tensioactivos se añaden a las soluciones acuosas para proporcionar mejores propiedades de humectación mediante la disminución de la tensión superficial, garantizando de este modo una cobertura total y más uniforme del revestimiento sobre el sustrato. Los tensioactivos incluyen al menos un compuesto soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Tensioactivos solubles en agua específicos incluyen monocarboxil imidazolina, sales sódicas de alquilsulfato (DUPONOL®, trideciloxi poli(alquilenoxi etanol), alquil fenol etoxilado o propoxilado (IGEPAL®), alquil sulfamidas, alquilaryl sulfonatos, alcanolamidas palmíticas (CENTROL®), octilfenil polietoxi etanol (TRITON®), monopalmitato de sorbitano (SPAN®),

dodecilfenil polietilen glicol éster (por ejemplo, TERGITROL®), alquil pirrolidona, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, alquilbenceno sulfonatos y mezclas de los mismos. Otros tensioactivos solubles en agua conocidos se describen por "Surfactants and Detergent Systems", publicado por John Wiley & Sons en Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio para proporcionar un revestimiento con reconocimiento de color y propiedades de resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y adhesión mejoradas que comprende tratar dichos aluminio y aleaciones de aluminio con una solución acuosa ácida con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y comprende, por litro de dicha solución, 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 gramos de al menos un compuesto fluorado soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos de metales alcalinos, hexafluorosilicatos de metales alcalinos y mezclas de los mismos, de 0,001 a 10 gramos de al menos un compuesto de cinc soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua, caracterizado porque la solución acuosa ácida no contiene, sustancialmente, cromo hexavalente.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acuosa tiene un pH que varía de aproximadamente 3,7 a 4,0 y comprende, por litro de solución, de aproximadamente 0,01 a 10 gramos de una sal de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 0,01 a 8,0 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de aproximadamente 0,0 a 12 gramos de al menos un compuesto fluorado seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos de metales alcalinos, hexafluorosilicatos de metales alcalinos y mezclas de los mismos, y de aproximadamente 0,001 a 10 gramos de al menos una sal de cinc divalente soluble en agua.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el pH de la solución acuosa varía de aproximadamente 3,7 a 4,0 y la temperatura de la solución acuosa varía de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 93,3 °C (200 °F).
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el compuesto de cromo trivalente varía de aproximadamente 5,0 a 7,0 gramos, el hexafluorocirconato varía de aproximadamente 6,0 a 8,0 gramos y el tetrafluoroborato varía de aproximadamente 0,01 a 1,2 gramos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el espesante es un compuesto de celulosa que varía de 0,5 a 1,5 gramos.
6. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el tetrafluoroborato está presente en la solución en una cantidad que varía de aproximadamente 0,12 a 0,24 gramos.
7. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que se añaden a la solución de pretratamiento de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos de un espesante de celulosa.
8. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la sal de cromo es sulfato de cromo trivalente.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el circonato de metal alcalino es hexafluorocirconato de potasio.
10. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el compuesto de cinc es sulfato de cinc divalente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,01 a 5,0 gramos por litro.
11. Aluminio y aleaciones de aluminio pretratados con un revestimiento de color reconocible y propiedades de resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y adhesión mejoradas que comprenden dichos aluminio y aleaciones de aluminio tratados con una solución acuosa ácida con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y que comprende, por litro de dicha solución, 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 gramos de al menos un compuesto fluorado seleccionado del grupo que consiste en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato de metal alcalino y mezclas de los mismos, de 0,001 a 10 gramos de al menos un compuesto de cinc soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua, caracterizado porque la solución acuosa ácida no contiene, sustancialmente, cromo hexavalente.
12. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que la solución acuosa ácida tiene un pH que varía de aproximadamente 3,7 a 4,0 y que comprende, por litro de dicha solución, de aproximadamente 0,01 a 10 gramos de una sal de cromo trivalente soluble en agua, de aproximadamente 0,01 a 8,0 gramos de un hexafluorocirconato de metal alcalino, de aproximadamente 0,0 a 12 gramos de al menos un compuesto fluorado seleccionado del grupo que consiste en un tetrafluoroborato de metal alcalino, un hexafluorosilicato

de metal alcalino y mezclas de los mismos, de 0,001 a 10 gramos de al menos una sal de cinc divalente soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua.

13. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que el espesante varía de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos.
- 5 14. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que el compuesto de cinc es sulfato de cinc divalente y el hexafluorosilicato está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,01 a 1,2 gramos.
15. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que el tetrafluoroborato está presente en la solución en una cantidad que varía de aproximadamente 0,01 a 1,2 gramos.
- 10 16. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que en la solución están presentes de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos de un espesante de celulosa.
17. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que el compuesto de cromo es sulfato de cromo trivalente.
18. El aluminio pretratado de la reivindicación 11, en el que el circonato de metal alcalino es hexafluorocirconato de potasio.
- 15 19. El aluminio pretratado de la reivindicación 12, en el que la sal de cinc es sulfato de cinc divalente.
20. El aluminio pretratado de la reivindicación 12, en el que la sal de cinc es acetato de cinc.
21. Una composición para el pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio para proporcionar un revestimiento de color reconocible y para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y adhesión del aluminio revestido que comprende una solución acuosa con un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y, por litro de solución, 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 gramos de al menos un compuesto fluorado soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos de metales alcalinos, hexafluorosilicatos de metales alcalinos y mezclas de los mismos, de 0,001 a 10 gramos de al menos un compuesto de cinc soluble en agua y de 0 a 10 gramos de al menos un espesante soluble en agua,
25 caracterizado porque
la solución acuosa ácida no contiene, sustancialmente, cromo hexavalente.
22. La composición de la reivindicación 21, en la que el pH varía de aproximadamente 3,7 a 4,0.
23. La composición de la reivindicación 21, en la que el compuesto de cromo trivalente es sulfato de cromo trivalente básico.
30
24. La composición de la reivindicación 21, en la que el compuesto de cinc es sulfato de cinc divalente.
25. La composición de la reivindicación 21, en la que el compuesto de cinc es acetato de cinc divalente.