

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 855**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/66** (2006.01)

**C25D 3/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2008 PCT/JP2008/052151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2008 WO08096855**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2008 E 08711030 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2130949**

54 Título: **Baño de electrodeposición de aleación Al-Zr usando baño de sal fundida a temperatura ambiente y procedimiento de depósito usando tal baño**

30 Prioridad:

**09.02.2007 JP 2007030553**

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

**23.01.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INOUE, MANABU;  
OHNUMA, TADAHIRO y  
MIYADERA, TSUTOMU**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 597 855 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

Baño de electrodeposición de aleación Al-Zr usando baño de sal fundida a temperatura ambiente y procedimiento de depósito usando tal baño

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere aun baño de electrodeposición de aleación Al-Zr que se puede usar a temperatura ordinaria. Más en particular, la presente invención se refiere a un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr para formar una capa electrodepositada de aleación Al-Zr, que se puede usar como tratamiento de superficie usual para la prevención de presencia de corrosión.

### Antecedentes técnicos

- 10 Es bien conocido que un material de metal aluminio muestra unas propiedades anticorrosivas excelentes, pero el aluminio tiene una fuerte afinidad para el oxígeno y su potencial de reducción es inferior al del hidrógeno. Por esta razón, el electrodeposición de una capa de aluminio desde una solución acuosa que lo contiene es bastante difícil. Por tanto, durante mucho tiempo se ha recurrido en la práctica al electrodeposición del aluminio usando un baño de depósito basado en disolvente orgánico o un baño de sal fundido a alta temperatura. Entre los ejemplos típicos de
- 15 tales baños de depósito basados en disolvente orgánico figuran los obtenidos por disolución de  $AlCl_3$  y  $LiAlH_4$  o  $LiH$  en éter; los obtenidos por disolución de estos componentes en tetrahidrofurano y soluciones de  $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$  en tolueno. Sin embargo, estos baños adolecen de un problema tal que su manipulación es bastante difícil dado que puede implicar el riesgo de causar una explosión cuando se ponen en contacto con aire o agua. Así, se ha propuesto un baño de sal fundido que comprende un haluro de aluminio y un haluro de alquilpiridinio como baño
- 20 exento del riesgo de causar una explosión (véase documento JP-A-62-70592). Además también se ha propuesto un baño de sal fundido que comprende un haluro de aluminio y un haluro de imidazolio que se mezcla luego con haluro de zirconio (véase *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(7), C447-C454). Sin embargo, el depósito de aluminio a partir de tal baño de depósito de aleación de Al-Zr da por resultado la formación de una capa electrodepositada que no es uniforme y es insuficiente en cuanto a lisura. En particular, cuando aumenta el espesor de la capa depositada y/o cuando aumenta la densidad de corriente, se presenta el problema de que en
- 25 porciones de alta densidad de corriente se forma un depósito dendrítico y el depósito así formado se separa fácilmente por peladura de la superficie de un sustrato. A diferencia de esto, cuando se reduce la densidad de corriente usada, el resultado es la formación de áreas exentas de depósito. Además, si la película depositada resultante se somete, por ejemplo, al ensayo de dispersión de sal sin someter la película a un tratamiento de cromato que usa compuesto que contiene cromo(VI), la película se disuelve fácilmente en la solución de sal, no asegurando la fuerza anticorrosiva esperada, y consecuentemente sería bastante difícil obtener una película con depósito de aleación Al-Zr altamente anticorrosiva.

- El documento EP-A-0 461 727 da a conocer un procedimiento para el depósito electroquímico de aleaciones de aluminio sobre un sustrato, procedimiento que comprende el depósito de aleaciones de aluminio/metal de una
- 35 solución de un electrolito que comprende halogenuro de aluminio y un compuesto de amonio cuaternario, y al menos un metal que no es aluminio.

El documento EP-A-0 404 188 da a conocer una composición no acuosa de un baño de depósito de aluminio electrolítico que comprende un haluro de aluminio y un compuesto haluro de onio heterocíclico que contiene nitrógeno y que contiene un aditivo.

- 40 El documento EP-A-0 398 358 da a conocer un procedimiento de electrodeposición de aluminio que comprende usar una composición de bajo punto de fusión que comprende una mezcla de 20 a 80% en moles de un haluro de aluminio y de 80 a 20% de un haluro de onio de un compuesto que contiene nitrógeno.

El documento EP-A-404 179 da a conocer un procedimiento para producir una sal fundida a temperatura ambiente que comprende haluro de 1,3-dialquilimidazolio o haluro de 1,2,3-trialquilimidazolio y un haluro de aluminio.

- 45 El documento EP-A-0 339 536 da a conocer un baño de depósito de aluminio para electrodeposición de aluminio usando un baño de sal mixta fundido que comprende un haluro de aluminio y un aditivo.

### Sumario de la invención

- Consecuentemente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr que nunca implica riesgo alguno de causar una explosión cuando está en contacto íntimo con aire o agua,
- 50 que nunca está acompañado por la formación de cualquier depósito dendrítico a porciones de densidad de corriente altas, que puede asegurar una fuerza de proyección fuerte y formar una película de revestimiento lisa y uniforme incluso sobre un área de densidad de corriente baja y que puede proporcionar una película revestida que tiene una alta resistencia a la corrosión cuando la película no se somete a tratamiento con cromato. Es otro

objetivo de la presente invención proporcionar una película resistente a la formación de costras de corrosión basada en aleación Al-Zr que no contiene cromo.

La presente invención se ha completado sobre la base del hallazgo de que se puede lograr la mejora de la resistencia a la corrosión y la formación de una película uniforme como el objetivo de la presente invención descrita en lo anterior, y que se puede formar una película resistente a la aparición de productos de ataque ambiental basada en aleación de Al-Zr muy resistente a la corrosión mediante incorporación de un aditivo específico en un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr, cuando se forma una película de aleación de Al-Zr electrodepositada de acuerdo con un procedimiento de electrodeposición usando el baño anterior de electrodeposición de aleación Al-Zr, que se prepara mezclando (A) un haluro de aluminio con (B) una clase o al menos dos clases de compuestos seleccionados entre el grupo consistente en haluros de N-alquilpiridinio, haluros de N-alquilimidazolio, haluros de N,N'-alquilimidazolio, haluros de N-alquilpirazolio y haluros de N,N'-alquilpirazolio y fundiendo la mezcla resultante para obtener un baño, e incorporar luego (C) un haluro de zirconio en el baño. Más específicamente, la presente invención se refiere a un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr que comprende (A) un haluro de aluminio; (B) un compuesto o al menos dos compuestos seleccionados entre el grupo consistente en haluros de N-alquilpiridinio, haluros de N-alquilimidazolio, haluros de N,N'-alquilimidazolio, haluros de N-alquilpirazolio y haluros de N,N'-alquilpirazolio; y (C) un haluro de zirconio; baño que comprende el haluro de aluminio (A) y el compuesto (B) en una relación molar que varía de 1:1 a 3:1, y que además comprende dos clases de aditivos seleccionados entre el grupo consistente en (D) un disolvente orgánico aromático; (E) una clase o al menos dos clases de polímeros orgánicos seleccionados entre el grupo consistente entre polímeros estirénicos y polímeros alifáticos derivados de dieno; y (F) una clase o al menos dos clases de agentes abrillantadores seleccionados entre el grupo consistente en aldehídos alifáticos, aldehídos aromáticos, cetonas aromáticas, compuestos heterocíclicos insaturados que contienen átomo de nitrógeno, compuestos hidrazida, compuestos heterocíclicos que contienen átomo de azufre, hidrocarburos aromáticos de los que cada uno presenta un sustituyente que contiene átomo de azufre, ácidos carboxílicos aromáticos y derivados de los mismos, ácidos carboxílicos alifáticos de los que cada uno tiene un enlace doble y derivados de los mismo, compuestos de alcohol acetilénico y resinas trifluorocloroetilénicas, y en los que la cantidad de (C) haluro de zirconio es de 1 a 50 g/l, la cantidad de (D) disolvente orgánico aromático cuando se añade es de 1 a 50% en volumen, la cantidad de (E) polímero orgánico cuando se añade es de 1 a 10 g/l y la cantidad de (F) agente abrillantador cuando se añade es de 0,001 a 0,1 mol/l.

La presente invención proporciona además un procedimiento de depósito que hace uso del anterior baño de electrodeposición de aleación Al-Zr.

Se describe aquí pero no se reivindica una película de aleación Al-Zr en la que el grado de Zr codepositado es de 1 a 40% en masa.

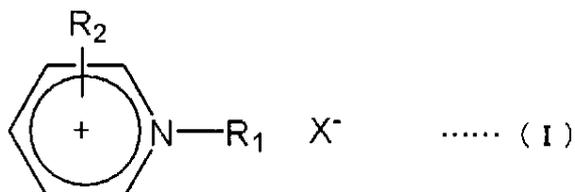
El baño de depósito de acuerdo con la presente invención nunca implica riesgo de causar una explosión y puede proporcionar una película fina recubierta con aleación Al-Zr para un intervalo amplio de densidad de corriente. Además, la película resultante tiene una gran resistencia a la corrosión incluso cuando no contiene cromo y, por tanto, es adecuada desde el punto de vista de la protección ambiental, pudiendo usarse por tanto en una amplia gama de aplicaciones, incluidos el depósito protector de piezas para vehículos a motor y el de piezas para aplicaciones eléctricas,

#### Descripción de realizaciones

El baño de electrodeposición de aleación Al-Zr de la presente invención comprende (A) un haluro de aluminio; (B) una clase o al menos dos clases de un compuesto o seleccionado entre el grupo consistente en haluros de N-alquilpiridinio, haluros de N-alquilimidazolio, haluros de N,N'-alquilimidazolio, haluros de N-alquilpirazolio y haluros de N,N'-alquilpirazolio; y (C) un haluro de zirconio, y el baño comprende además una clase o al menos dos clases de aditivos seleccionados entre el grupo consistente en (D) un disolvente orgánico aromático; (E) una clase o al menos dos clases de polímeros orgánicos seleccionados entre el grupo consistente entre polímeros estirénicos y polímeros alifáticos derivados de dieno; y (F) una clase o al menos dos clases de agentes abrillantadores seleccionados entre el grupo consistente en aldehídos alifáticos, aldehídos aromáticos, cetonas aromáticas, compuestos heterocíclicos insaturados que contienen átomo de nitrógeno, compuestos hidrazida, compuestos heterocíclicos que contienen átomo de azufre, hidrocarburos aromáticos de los que cada uno presenta un sustituyente que contiene átomo de azufre, ácidos carboxílicos aromáticos y derivados de los mismos, ácidos carboxílicos alifáticos de los que cada uno tiene un enlace doble y derivados de los mismos, compuestos de alcohol acetilénico y resinas trifluorocloroetilénicas, y en los que la cantidad de (C) haluro de zirconio es de 1 a 50 g/l, la cantidad de (D) disolvente orgánico aromático cuando se añade es de 1 a 50% en volumen, la cantidad de (E) polímero orgánico cuando se añade es de 1 a 10 g/l, y la cantidad de (F) agente abrillantador cuando se añade es de 0,001 a 0,1 mol/l.

El haluro de aluminio usado en la presente invención se representa por la fórmula general  $AlF_3$ , en la que X representa un átomo de halógeno tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, usándose preferiblemente aquí un átomo de cloro o bromo. Se usa muy preferiblemente aquí un átomo de cloro por razones económicas.

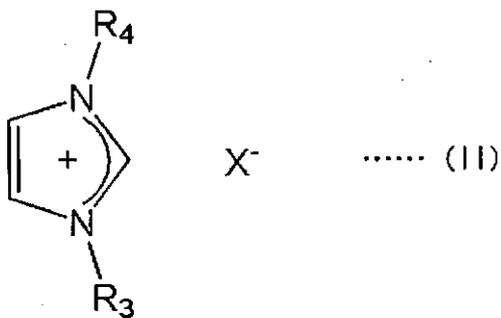
- 5 Los haluros de N-alquilpiridinio usados en la presente invención como compuesto (B) pueden tener un sustituyente alquilo en el esqueleto de piridinio y se pueden representar por ejemplo por la siguiente fórmula general (I)



10 En la fórmula,  $R_1$  representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y, preferiblemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y X representa un átomo de halógeno, siendo muy preferido un átomo de bromo como átomo de halógeno atendiendo a la reactividad.

15 Entre los ejemplos específicos de tales haluros de N-alquilpiridinio figuran cloruro de N-metilpiridinio, bromuro de N-metilpiridinio, cloruro de N-etilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de N-butilpiridinio, bromuro de N-butilpiridinio, cloruro de N-hexilpiridinio, bromuro de N-hexilpiridinio, cloruro de 2-metil-N-propilpiridinio, bromuro de 2-metil-N-propilpiridinio, cloruro de 3-metil-N-etilpiridinio y bromuro de 3-metil-N-etilpiridinio.

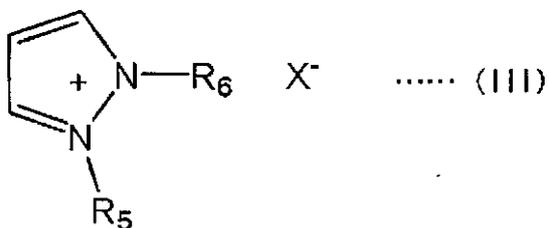
Los haluros de N-alquilimidazolio y haluros de N,N'-alquilimidazolio usados en la presente invención como compuesto (B) pueden ser, por ejemplo, los representados por la siguiente fórmula general (II)



20 En la fórmula,  $R_3$  representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y, preferiblemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y X representa un átomo de halógeno, siendo muy preferido un átomo de bromo como átomo de halógeno atendiendo a la reactividad.

30 Entre los ejemplos específicos de haluros de N-alquilimidazolio y haluros de N,N'-alquilimidazolio figuran cloruro de 1-metilimidazolio, bromuro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-etilimidazolio, bromuro de 1-etilimidazolio, cloruro de 1-propilimidazolio, bromuro de 1-propilimidazolio, cloruro de 1-octilimidazolio, bromuro de 1-octilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-etilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-etilimidazolio, cloruro de 1,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1,3-diethylimidazolio, bromuro de 1,3-diethylimidazolio, cloruro de 1-metil-3-propilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-propilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-butilimidazolio y bromuro de 1-butil-3-butilimidazolio.

Los haluros de N-alkilpirazolio y haluros de N,N<sub>i</sub>-alkilpirazolio usados en la presente invención como compuesto (B) pueden representarse, por ejemplo por la siguiente fórmula general (III)



5 En la fórmula, R<sub>5</sub> representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y, preferiblemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; R<sub>6</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y X representa un átomo de halógeno, siendo muy preferido un átomo de bromo como átomo de halógeno atendiendo a la reactividad.

10 Entre los ejemplos específicos de los anteriores haluros de N-alkilpirazolio y haluros de N,N'-alkilpirazolio figuran cloruro de 1-metilpirazolio, bromuro de 1-metilpirazolio, cloruro de 1-propilpirazolio, bromuro de 1-propilpirazolio, cloruro de 1-butilpirazolio, bromuro de 1-butilpirazolio, cloruro de 1-hexilpirazolio, bromuro de 1-hexilpirazolio, cloruro de 1-metil-2-etilpirazolio, bromuro de 1-metil-2-etilpirazolio, cloruro de 1-metil-2-propilpirazolio, bromuro de 1-metil-2-propilpirazolio, cloruro de 1-propil-2-metilpirazolio, bromuro de 1-propil-2-metilpirazolio, cloruro de 1-hexil-2-metilpirazolio, bromuro de 1-propil-2-metilpirazolio, cloruro de 1-butil-2-metilpirazolio, bromuro de 1-butil-2-metilpirazolio, cloruro de 1-hexil-2-metilpirazolio, bromuro de 1-hexil-2-metilpirazolio, cloruro de 1,2-dimetilpirazolio, bromuro de 1,2-dimetilpirazolio, cloruro de 1,2-dietilimidazolio y bromuro de 1,2-dietilpirazolio.

20 Además, el compuesto (B) puede ser una mezcla de como mínimo dos clases de compuestos seleccionados entre los anteriores haluros de N-alkilpiridinio, haluros de N,N'-alkilimidazolio, haluros de N-alkilpirazolio y haluros de N,N'-alkilpirazolio y, además, el compuesto (B) puede ser una mezcla de estos compuestos cuyos átomos de halógeno son diferentes entre sí.

25 En la presente invención, la relación del número molar del haluro de aluminio (A) al del compuesto (B) preferiblemente es de 1:1 a 3:1, más preferiblemente, de 2:1. El uso de estos componentes en la relación molar ahora especificada permitiría la prevención de que se produjera cualquier reacción que pudiera sospecharse que fuera la descomposición de cationes de piridinio, imidazolio o pirazolio, y análogamente permitiría la prevención del deterioro del baño de depósito y la prevención de la presencia de un depósito insuficiente debido al aumento de la viscosidad del baño de depósito.

30 El haluro de zirconio (C) usado en la presente invención se representa por la fórmula general ZrX<sub>4</sub>, en la que X representa un átomo de halógeno tal como flúor, bromo o cloro, y preferiblemente un átomo de cloro a la luz de su manejabilidad.

35 La concentración del haluro de zirconio en el baño varía de 1 a 50 g/l y preferiblemente de 5 a 20 g/l. El uso del haluro en la concentración en el baño especificada permitiría el control de que el grado de Zr codepositado en la película con depósito de aleación Al-Zr resultante fuera apropiado, y análogamente permitiría la prevención de la separación del depósito en forma de un polvo negro.

40 El disolvente orgánico aromático (D) usado de la presente invención es un disolvente orgánico no acuoso que es soluble en la sal fundida y que no reduce la conductividad de la sal fundida, siendo ejemplos del disolvente benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, tetralina, mesitileno, hemimeliteno y pseudocumeno. Entre ellos son preferibles benceno, tolueno y xileno, siendo particularmente preferido el tolueno. Además, la cantidad de tal disolvente orgánico aromático a añadir al baño de depósito es de 1 a 50% en volumen, y preferiblemente de 5 a 10% en volumen. El uso del disolvente orgánico en esta cantidad especificada permitiría la mejora de la fuerza de proyección del baño de depósito resultante, la formación de una capa electrodepositada uniforme, no conduciendo su uso nunca a la reducción de la conductividad del baño o la sal fundida, y no aumenta el riesgo de incendio.

45 Son ejemplos específicos de los polímeros estirénicos usados como polímeros orgánicos (E) en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr de la presente invención homopolímeros estirénicos de un monómero estirénico tal como estireno, α-metilestireno, viniltolueno y m-metilestireno, copolímeros de estos monómeros estirénicos o

5 copolímeros de estos monómeros estirénicos y otros monómeros vinílicos polimerizables. Entre los ejemplos de los anteriores monómeros vinílicos figuran anhídrido maleico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, ácido itacónico, acrilamida, acrilonitrilo, maleimida, vinilpiridina, vinilcarbazol, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido fumárico, vinil etil éter y cloruro de vinilo. Entre ellos, son preferibles ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono o ésteres de alquilo (que tienen de 1 a 3 átomos de carbono).

10 Además, entre los ejemplos de los polímeros alifáticos derivados de dieno usados como polímeros orgánicos (E) en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr de la presente invención figuran polímeros derivados de monómeros tales como butadieno, isopreno y pentadieno. Entre ellos, son preferibles los polímeros de los que cada uno tiene una cadena ramificada en forma de una estructura 1,2- o 3,4-, o copolímeros de estos monómeros con otros monómeros vinílicos polimerizables. Entre los ejemplos de los anteriores monómeros vinílicos figuran los descritos antes en relación con los anteriores polímeros estirénicos.

15 El peso molecular medio del polímero orgánico (E) preferiblemente es de 200 a 80.000. En particular son muy preferibles los poliestirenos y poli( $\alpha$ -metilestirenos), que individualmente tienen un peso molecular ponderal medio del orden de 300 a 5.000 por su excelente solubilidad en la sal fundida. La cantidad del mismo a añadir es de 1 a 10 g/l. El uso del polímero orgánico (en la cantidad especificada aquí antes (E) permitiría la prevención de la formación de cualquier depósito dendrítico, aseguraría el logro de un efecto de lisura de la superficie y análogamente permitiría la prevención de que se manifestara un quemado de la película depositada.

20 El agente abrillantador (F) usado en la presente invención puede ser, por ejemplo, una o al menos dos clases de compuestos seleccionados entre el grupo consistente en una clase o al menos dos clases de agentes abrillantadores seleccionados entre el grupo consistente en aldehídos alifáticos, aldehídos aromáticos, cetonas aromáticas, compuestos heterocíclicos insaturados que contienen átomo de nitrógeno, compuestos hidrazida, compuestos heterocíclicos que contienen átomo de azufre, hidrocarburos aromáticos de los que cada uno presenta un sustituyente que contiene átomo de azufre, ácidos carboxílicos aromáticos y derivados de los mismos, ácidos carboxílicos alifáticos de los que cada uno tiene un enlace doble y derivados de los mismos, compuestos de alcohol acetilénico y resinas trifluorocloroetilénicas.

25 El aldehído alifático puede ser, por ejemplo, uno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y son ejemplos específicos del mismo tribromoacetaldehído, metaldehído, 2-etilhexilaldehído y laurilaldehído.

30 El aldehído aromático puede ser, por ejemplo, uno que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y son ejemplos específicos del mismo O-carboxibenzaldehído, benzaldehído, O-clorobenzaldehído, p-tolualdehído, anisaldehído, p-dimetilaminobenzaldehído y tereftaldehído.

Las cetonas aromáticas pueden ser, por ejemplo, las que tienen de 8 a 14 átomos de carbono y son ejemplos específicos de ellas benzaldehído, benzofenonza, acetofenonza y cloruro de bencilotereftaloilo.

35 El compuesto heterocíclico insaturado que contiene átomo de nitrógeno puede ser, por ejemplo, uno de los que tienen de 3 a 14 átomos de carbono y son ejemplos específicos de ellos pirimidina, pirazina, piridazina, S-triazina, quinoxalina, falazina, 1,10-fenantrolina, 1,2,3-benzotriazol, acetoguanamina, cloruro cianúrico y ácido 4-acrílico.

El compuesto hidrazida puede ser, por ejemplo, hidrazida de ácido maleico, hidrazida de ácido isonicotínico e hidrazida de ácido ftálico.

40 El compuesto heterocíclico que contiene azufre puede ser, por ejemplo, uno de los que tienen de 3 a 14 átomos de carbono y son ejemplos específicos de los mismos tiouracilo, ácido tionicotínico y amida del mismo, S-tianina, 2-mercapto-4,6-dimetilpirimidina.

45 Entre los hidrocarburos aromáticos, cada uno presentando un sustituyente que contiene átomo de azufre, figuran los que tienen de 7 a 20 átomos de carbono y entre sus ejemplos específicos están ácido tiobenzoico, tioíndigo, tioindoxilo, tioxanteno, tioxantona, 2-tiocumarina, tiocresol, tiodifenilamina, tionaftol, tiofenol, tiobenzamida, tiobenzanilida, tiobenzaldehído, tionaftenoquinona, tionafteno y tioacetanilida.

Pueden ser los ácidos carboxílicos aromáticos y derivados de los mismos, por ejemplo, los que tienen de 7 a 15 átomos de carbono, siendo ejemplos específicos de ellos ácidos benzoicos, ácido tereftálico y benzoato de etilo.

50 Los ácidos carboxílicos alifáticos, de los que cada uno contiene un enlace doble, y derivados de los mismos, pueden ser, por ejemplo, los que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, siendo ejemplos específicos de ellos ácido acrílico, ácido crotónico, 2-etilhexilo del ácido acrílico y 2-etilhexilo del ácido metacrílico.

El compuesto alcohol acetilénico puede ser, por ejemplo, alcohol propargílico,

Las fluororresinas pueden ser, por ejemplo, resinas trifluorocloro etilénicas, cada una con un peso molecular medio de 500 a 1.300.

La cantidad de agente abrillantador (F) a añadir al baño de depósito es de 0,001 a 0,1 mol/l y preferiblemente de 0,002 a 0,02 mol/l. Si el agente abrillantador (F) se usa en el baño de depósito de la presente invención en esta cantidad especificada ahora, se puede obtener el efecto de lisura pretendido y no se observa la formación de depósitos de restos negros cuando el depósito se realiza a alta densidad de corriente.

En la presente invención, se incorporan en el baño una o al menos dos clases de aditivos tales como disolventes orgánicos aromáticos (D), polímeros orgánicos (E) y agentes abrillantadores (F). La totalidad del disolvente orgánico aromático (D), el polímero orgánico (E) y el agente abrillantador se puede incorporar en el baño de la invención.

El procedimiento de depósito en el que se usa el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr de acuerdo con la presente invención es un procedimiento de electrodeposición. El procedimiento de electrodeposición se puede realizar usando corriente continua o corriente pulsada, pero particularmente se prefiere una corriente pulsada. A este respecto se prefiere usar una corriente pulsada en las condiciones siguientes: una relación de tiempo debido (relación ON/OFF) que preferiblemente es de 1:2 a 2:1 y, muy preferiblemente, de 1:1; un tiempo de conexión de 5 a 20 ms; y un tiempo de interrupción (OFF) de 5 a 20 ms, puesto que las partículas electrodepositadas así formadas son densificadas y alisadas. La temperatura del baño usada usualmente es de 25 a 120°C y preferiblemente de 50 a 80°C. La densidad de corriente en la condición de electrolisis generalmente es de 0,1 a 15 A/dm<sup>2</sup> y preferiblemente de 0,5 a 5 A/dm<sup>2</sup>. A este respecto, el baño de depósito de sal fundida de la presente invención es seguro incluso cuando se pone en contacto con oxígeno o agua, pero es deseable realizar el procedimiento de electrodeposición en atmósfera seca exenta de oxígeno (por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno gas o aire con el fin de mantener la estabilidad del baño de depósito y la calidad de la capa con depósito resultante. Además, cuando se comienza a electrodepositar, es deseable hacer que oscile el baño líquido o que oscile el objeto sobre el cual se hace el depósito. Por ejemplo, la densidad de corriente se puede aumentar más agitando el baño líquido mediante el uso un chorreo u ondas ultrasónicas.

A este respecto, sin embargo, cuando una pieza sobre la que se ha de depositar tiene una forma complicada, es deseable omitir la operación de agitación o debilitar la potencia de agitación, y realizar el depósito a una densidad de corriente en el cátodo baja, de 0,5 a 1 A/dm<sup>2</sup>, durante un período de tiempo largo para mejorar la fuerza de proyección. Como ánodo se usa deseablemente una placa de Al o una placa de Zr, pero probablemente puede utilizarse un ánodo insoluble. A este respecto, sin embargo, es necesario mantener la composición del baño líquido a un nivel constante suplementándolo con haluro de aluminio y un haluro de zirconio.

El grado de Zr codepositado en la película con electrodeposición de Al-Zr obtenida usando el baño de electrodeposición de Al-Zr en la presente invención preferiblemente es de 1 a 40% en masa, más preferiblemente de 3 a 35% en masa y, muy preferiblemente de 10 a 30% en masa. El uso de este grado de codeposición de Zr permitiría la mejora de la resistencia a la corrosión de la película revestida con Al.

## Ejemplos

(Ejemplos 1 a 10)

Se mezcló tolueno, como disolvente orgánico aromático, con un baño preparado por mezcla en estado fundido de AlCl<sub>3</sub> (841 g/l) y bromuro de 1-metil-3-propilimidazolio (64,7 g/l) (en una relación molar de 2:1) y luego se añadió a la mezcla resultante cloruro de zirconio, obteniéndose un electrobaño de depósito de aleación Al-Zr. Luego se usó como cátodo una placa de hierro (espesor 0,5 mm), sometida previamente a pretratamientos. Más específicamente, la placa de hierro se desengrasó con un álcali, se lavó por electrolisis-ácido, luego se lavó con un ácido, se lavó con agua y luego con alcohol etílico, y finalmente se secó. Usando la placa de hierro como cátodo y una placa de aluminio (pureza de 99,9%) como ánodo, estos electrodos se sumergieron en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr anterior a 50°C en atmósfera de nitrógeno gas seco durante 5 min y luego se realizó el electrodeposición de la aleación Al-Zr usando corriente continua o una corriente pulsada (relación de tiempo debido = 1:1; tiempo de conexión ON: 10 ms y tiempo de interrupción OFF: 10 ms). En estos ejemplos, el electrodeposición se realizó mientras que se cambiaban variablemente las concentraciones añadidas de cloruro de zirconio y tolueno y las condiciones de electrolisis, y se inspeccionaron las películas eléctricas con Al-Zr depositado en cuanto al grado de Zr codepositado (%), la resistencia a la corrosión y características semejantes. Los resultados de tales procedimientos de evaluación se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1-1

Ej n°	Tolueno %	ZrCl <sub>4</sub> g/l	Densidad corr. A/dm <sup>2</sup>	Corriente	Temp. baño, °C	Tiempo min	Zr %
1	10	1	4	Corr. continua	50	20	5
2	10	5	4	Corr. continua	50	20	20
3	10	10	4	Corr. continua	50	20	25
4	10	20	4	Corr. continua	50	20	30
5	20	5	2	Corr. continua	50	40	20
6	20	5	6	Corr. continua	50	15	20
7	20	5	1	Corr. continua	50	80	25
8	50	5	0,5	Corr. continua	50	150	25
9	10	5	4	Corr. pulsada	50	40	20

Tabla 1-2

Ej. n°	Lisura de la película, Ra, μm	Adherencia de la película	Espesor de la película, μm	Tiempo requerido para generar costra roja sobre SST (h)
1	3,0	No hay peladura	8	700
2	1,5	No hay peladura	8	1000
3	1,0	No hay peladura	8	1000
4	1,0	No hay peladura	8	1000
5	2,0	No hay peladura	8	1000
6	2,0	No hay peladura	8	1000
7	1,0	No hay peladura	8	1000
8	1,0	No hay peladura	8	1000
9	0,8	No hay peladura	8	1000

5 (Ejemplos 10 a 15)

Se añadió cloruro de zirconio (5 g/l) a un baño preparado por mezcla en estado fundido de AlCl<sub>3</sub> (841 g/l) y bromuro de 1-metil-3-propilimidazonio (64,7 g/l) (a una relación molar de 2:1) y además se agregaron a la mezcla resultante un polímero orgánico y un agente abrillantador, obteniéndose un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr. Luego se sometió a pretratamiento una placa de hierro (espesor 0,5 mm) usada como cátodo. Más específicamente, la placa de hierro se desengrasó con un álcali, se lavó por electrolisis-ácido, luego se lavó con un ácido, se lavó con agua y luego con alcohol etílico, y finalmente se secó. Usando la placa de hierro como cátodo y una placa de aluminio (pureza de 99,9%) como ánodo, estos electrodos se sumergieron en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr anterior a 50°C en atmósfera de nitrógeno gas seco durante 5 min y luego se realizó el electrodeposición de la aleación Al-Zr usando corriente continua. A este respecto, el baño de depósito se agitó usando un agitador. En estos ejemplos, el electrodeposición se realizó mientras que se cambiaban variablemente las clases y concentraciones de aditivos y las condiciones de electrolisis, y se inspeccionaron las películas eléctricas con Al-Zr depositado en cuanto al grado de Zr codepositado (%), la resistencia a la corrosión y

características semejantes. Los resultados de tales procedimientos de evaluación se resumen en la siguiente Tabla 2.

**Tabla 2-1**

Ej. n°	Aditivo (g/l)	Densidad de corriente A/dm <sup>2</sup>	Temp. del baño, °C	Tiempo min
10	(E) poliestireno <sup>1</sup> 2,5 g/l	4	50	20
11	(E) poliestireno <sup>1</sup> 5 g/l	2	50	40
12	(F) 1,10-fenantrolina 0,25 g/l	4	50	20
13	(F) 1,10-fenantrolina 0,5 g/l	2	50	40
14	(F) hidrazida de ácido isonicotínico 0,5 g/l	4	50	20
15	(F) tiouracil 0,2 g/l	3	50	25

(1) Piccolastic A75 que tiene un PM de 1300, asequible de Eastman Chemical Company

5

**Tabla 2-2**

Ej.n°.	Zr, %	Lisura de la película	Adherencia de la película	Espesor de la película, µm	Tiempo requerido para generar resto rojo sobre SST (h)
10	20	0,8	No hay peladura	8	1500
11	20	0,7	No hay peladura	8	1500
12	20	0,4	No hay peladura	8	1500
13	20	0,3	No hay peladura	8	1500
14	20	0,8	No hay peladura	8	1500
15	20	0,8	No hay peladura	8	1500

(Ejemplos comparativos 1 a 3)

10 Se preparó por mezcla en estado fundido de AlCl<sub>3</sub> (841 g/l) y bromuro de 1-metil-3-propil-imidazolio (64,7 g/l) (a una relación molar de 2:1) y al baño resultante se añadió un polímero orgánico o un agente abrillantador, obteniéndose un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr. Luego se sometió a pretratamientos una placa de hierro (espesor 0,5 mm) usada como cátodo. Más específicamente, la placa de hierro se desengrasó con un álcali, se lavó por electrolisis-ácido, luego se lavó con un ácido, se lavó con agua y luego con alcohol etílico, y finalmente se secó. Usando la placa de hierro como cátodo y una placa de aluminio (pureza de 99,9%) como ánodo, estos

15 electrodos se sumergieron en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr anterior a 50°C en atmósfera de nitrógeno gas seco durante 5 min y luego se realizó el electrodeposición de la aleación Al-Zr usando corriente continua. A este respecto el baño de depósito se agitó usando un agitador. Las películas con electrodeposición de Al-Zr obtenidas se inspeccionaron en cuanto a la resistencia a la corrosión y características semejantes. Los resultados de tales procedimientos de evaluación se resumen en la siguiente Tabla 3.

20

**Tabla 3-1**

Ej. comp. n°	Aditivo (g/l)	Densidad de corriente A/dm <sup>2</sup>	Temp. del baño, °C	Tiempo min
1	Ninguno	4	50	20
2	(E) poliestireno <sup>1</sup> 5 g/l	4	50	20
3	(F) 1,10-fenantrolina 0,5 g/l	4	50	20

(1) Piccolastic A75 que tiene un PM de 1300, asequible de Eastman Chemical Company

**Tabla 3-2**

Ej. comp. n°	Lisura de la película, Ra, µm	Adherencia de la película	Espesor de la película, µm	Tiempo requerido para generar costra roja sobre SST (h)
1	4,0	No hay peladura	8	120
2	1,0	No hay peladura	8	480
3	0,5	No hay peladura	8	480

5

(Ejemplos comparativos 4 a 5)

Se añadió cloruro de zirconio a un baño preparado por mezcla en estado fundido de AlCl<sub>3</sub> (841 g/l) y bromuro de 1-metil-3-propilimidazolono (64,7 g/l) (a una relación molar de 2:1), obteniéndose un baño de electrodeposición de aleación Al-Zr sin añadir al baño disolvente orgánico aromático. Luego se sometió a pretratamiento una placa de hierro (espesor 0,5 mm) usada como cátodo. Más específicamente, la placa de hierro se desengrasó con un álcali, se lavó por electrolisis-ácido, luego se lavó con un ácido, se lavó con agua y luego con alcohol etílico, y finalmente se secó. Usando la placa de hierro como cátodo y una placa de aluminio (pureza de 99,9%) como ánodo, estos electrodos se sumergieron en el baño de electrodeposición de aleación Al-Zr anterior a 50°C en atmósfera de nitrógeno gas seco durante 5 min y luego se realizó el electrodeposición de la aleación Al-Zr usando corriente continua. A este respecto, el baño de depósito se agitó usando un agitador. En estos ejemplos, el electrodeposición se realizó mientras que se cambiaban variablemente las clases y concentraciones de aditivos y las condiciones de electrolisis, y se inspeccionaron las películas eléctricas con Al-Zr depositado en cuanto al grado de Zr (%) codepositado, la resistencia a la corrosión y características semejantes. Los resultados de tales procedimientos de evaluación se resumen en la siguiente Tabla 4.

10

15

20

**Tabla 4-1**

Ej. comp n°	Presencia de tolueno	ZrCl <sub>4</sub> g/l	Densidad de corriente A/dm <sup>2</sup>	Temp del baño °C	Tiempo min	Zr %
4	Ausente	5	1	50	80	20
5	Ausente	5	0,5	50	150	-

**Tabla 4-2**

Ej. comp. n°	Suavidad de la película, Ra, $\mu\text{m}$	Adherencia de la película	Espesor de la película, $\mu\text{m}$	Tiempo requerido para generar costra roja sobre SST (h)
4	-	No hay peladura	Está presente una porción de película sin depósito	24
5	-	No hay peladura	Sin película con depósito	24

(Procedimiento para la determinación del grado de codepósito de Zr (%) espesor de la película con depósito)

5 El grado de Zr codepositado (%) de la película depositada de Al-Zr se determinó usando espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Micro-Element Monitor SEA5120, asequible de SII-Nanotechnology Co., Ltd.).

(Procedimiento para la determinación del tiempo requerido para generar costra roja sobre SST)

El tiempo requerido para la generación de costra roja sobre SST se determinó de acuerdo con el ensayo de proyección de sal (JIS Z2371).

(Procedimiento para la determinación de la lisura)

10 La lisura de la película electrodepositada resultante se determinó usando un dispositivo de medida de la rugosidad (Surf-Coder SE-30H, asequible de ROSAKA Laboratory Co., Ltd.)

(Procedimiento para determinar la adherencia)

15 La adherencia de la película depositada resultante se evaluó de acuerdo con el ensayo de peladura de cinta adhesiva. El ensayo de peladura de cinta adhesiva se realizó por flexión de un sustrato en un ángulo de 180 grados, estando en el interior la película con la aleación depositada al retornar el sustrato al estado original, con una cinta adherente de celofán (de una anchura de 18 mm y especificada en el documento JIS Z1522) adherida a la porción flexada del sustrato mientras que se presionaba la misma contra el sustrato con una goma de borrar (especificada en JIS S6050) y pelando luego instantáneamente la cinta estirando la misma mantenida en ángulo recto con la superficie adherida 20 segundos desde la aplicación de la cinta al sustrato, observando la película y juzgando si se peló la película o no.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un baño de electrodepósito de aleación Al-Zr que comprende (A) un haluro de aluminio; (B) una clase o al menos dos clases de compuestos seleccionados entre el grupo consistente en haluros de N-alquilpiridinio, haluros de N-alquilimidazolio, haluros de N,N'-alquilimidazolio, haluros de N-alquilpirazolio y haluros de N,N'-alquilpirazolio; y (C) un haluro de zirconio, en el que el baño comprende un haluro de aluminio (A) y el compuesto (B) en una relación molar que varía de 1:1 y 3:1 y en el que el baño comprende además una o al menos dos clases de aditivos seleccionados entre el grupo consistente en (D) un disolvente orgánico aromático; (E) una o al menos dos clases de polímeros orgánicos seleccionados entre el grupo consistente en polímeros estirénicos y polímeros alifáticos derivados de dieno; y (F) una clase o al menos dos clases de agentes abrillantadores seleccionados entre el grupo consistente en aldehídos alifáticos, aldehídos aromáticos, cetonas aromáticas, compuestos heterocíclicos insaturados que contienen átomo de nitrógeno, compuestos hidrazida, compuestos heterocíclicos que contienen átomo de azufre, hidrocarburos aromáticos de los que cada uno presenta un sustituyente que contiene átomo de azufre, ácidos carboxílicos aromáticos y derivados de los mismos, ácidos carboxílicos alifáticos de los que cada uno tiene un enlace doble y derivados de los mismo, compuestos de alcohol acetilénico y resinas trifluorocloroetilénicas, y en los que la cantidad de (C) haluro de zirconio es de 1 a 50 g/l, la cantidad de (D) disolvente orgánico aromático cuando se añade es de 1 a 50% en volumen, la cantidad de (E) polímero orgánico cuando se añade es de 1 a 10 g/l y la cantidad de (F) agente abrillantador cuando se añade es de 0,001 a 0,1 mol/l.
2. Un procedimiento de depósito que usa un baño de electrodepósito de aleación Al-Zr como se describe en la reivindicación 1
3. El procedimiento descrito en la reivindicación 2, en el que el electrodepósito se realiza usando corriente pulsada.