

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 052**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/IB2014/001018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO2014140857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14744140 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2971236**

54 Título: **Composición mejorada que contiene cromo trivalente para aluminio y aleaciones de aluminio**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313834047

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

09.06.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KRAMER, KIRK y
SALET, LISA, K.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 616 052 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 mejorada que contiene cromo trivalente para aluminio y aleaciones de aluminio

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método de tratamiento de superficies metálicas para mejorar las características de resistencia a la corrosión y de adhesión de la pintura y se refiere a composiciones que contienen cromo trivalente para el revestimiento de aluminio y aleaciones de aluminio utilizadas en tales procesos. Más en particular, esta invención se refiere a una composición acuosa, adecuada para su uso como revestimiento de conversión in situ lavable o en seco para metal, que comprende cationes trivalentes de cromo, aniones de fluorometalato, sus correspondientes contra-iones, y al menos un aditivo orgánico anti-corrosión, y otros componentes opcionales, y los métodos de fabricación y uso del mismo, así como metales revestidos con las composiciones.

15 Antecedentes de la invención

En general, se conoce el tratamiento de las superficies de metales, tales como zinc, cadmio, o aluminio con soluciones acuosas que incluyen cromo hexavalente, que contienen productos químicos que disuelven la superficie del metal y forman películas insolubles conocidas como "revestimientos de conversión de cromato". Estos revestimientos que contienen cromo hexavalente son resistentes a la corrosión y protegen el metal de diversos elementos que causan la corrosión. Además, se sabe que los revestimientos de conversión de cromato generalmente tienen buenas características de adherencia de la pintura y, por lo tanto, proporcionan una excelente base para pintura u otros acabados.

Aunque los revestimientos mencionados anteriormente mejoran la resistencia a la corrosión y las propiedades de adhesión de la pintura, los revestimientos tienen un serio inconveniente, es decir, la naturaleza peligrosa del cromo hexavalente. Este es un problema grave desde dos puntos de vista, uno de ellos el manejo de la solución por los operadores y el otro, la eliminación de la solución utilizada. Por lo tanto, es muy deseable disponer de soluciones de revestimiento y revestimientos que estén sustancialmente libres de cromo hexavalente, pero al mismo tiempo sean capaces de conferir propiedades de resistencia a la corrosión y adhesión de pintura que sean comparables a las conferidas por los revestimientos que contienen cromo hexavalente convencional.

El uso de revestimientos de conversión de cromato sobre aleaciones de aluminio para aeronaves es de interés particular debido a la necesidad de una excelente resistencia a la corrosión y la capacidad de servir como base eficaz para la pintura. Los baños convencionales utilizados para desarrollar estos revestimientos contienen cromo hexavalente, y los cromatos residuales en el revestimiento son en gran parte responsables del alto grado de inhibición de la corrosión. Sin embargo, estos mismos cromatos son peligrosos y su presencia en los efluentes de aguas residuales está severamente restringida. Por lo tanto, sería deseable proporcionar un revestimiento para el aluminio y sus aleaciones, y para el sellado del aluminio anodizado, utilizando otros productos químicos como alternativa a los revestimientos de cromato hexavalente.

El cromo trivalente se ha utilizado en revestimientos de conversión, además de y en lugar del cromo hexavalente, en un intento por producir sustitutos para los revestimientos que contienen cromo hexavalente, pero hasta la fecha, estos intentos solo han tenido un éxito limitado. Se desvelan composiciones de revestimiento de conversión de cromo trivalente en los documentos WO2007/134152 A1, EP1992718 A1 y SU1450400A1. El uso de sales de guanidinio en composiciones de revestimiento de conversión se desvela en los documentos SU1450400A1 y EP1447460 A1.

En particular en la industria aeroespacial, sigue habiendo una necesidad de mejorar el rendimiento en composiciones de revestimiento que contienen cromo trivalente. Cuando se aplica a aleaciones de aluminio completamente desoxidadas, en particular a AA2024T3, las composiciones de revestimiento que contienen cromo trivalente dan como resultado revestimientos con menor resistencia a la corrosión en comparación con los revestimientos de cromato. Otro inconveniente de los revestimientos actuales que contienen cromo trivalente es que son difíciles de detectar a simple vista. Esto presenta problemas a la hora de diferenciar sustratos revestidos y no revestidos y en la realización de controles de calidad para la cobertura del revestimiento.

Otro inconveniente de algunas composiciones de prevención de la corrosión de cromo trivalente es que no son estables al almacenamiento en el sentido de que, después de envejecer durante 1 a 2 semanas, comienza a formarse un precipitado, incluso en composiciones no utilizadas. En uso, el baño de trabajo puede generar una cantidad significativa de lodo que se debe eliminar, lo que puede dar lugar a un tiempo de inactividad costoso para la línea de procesamiento y problemas de eliminación, o se deja sin alterar durante el procesamiento para evitar residuos de polvo sobre el sustrato revestido. El inicio de la precipitación en el baño también tiene un impacto negativo sobre el revestimiento de conversión formado. Los revestimientos de conversión de baños viejos de la técnica anterior tienen una menor resistencia a la corrosión. Así, existe una necesidad de un revestimiento mejorado que prevenga la corrosión de cromo trivalente que supere estos y otros inconvenientes de la técnica anterior.

Sumario de la invención

Un aspecto de la invención es proporcionar composiciones para el tratamiento de una superficie de metal como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente.

5 La composición opcionalmente puede comprender, uno o más de los siguientes componentes: un componente de iones fluoruro libres; un componente de moléculas de tensioactivo; un componente de ajuste del pH y un componente que aumenta la viscosidad.

10 Otro aspecto de esta invención es proporcionar una composición para el tratamiento de aluminio, que esencialmente solo contiene cromo en su estado de oxidación trivalente.

15 Todavía otro aspecto de esta invención es proporcionar una solución que contiene cromo trivalente en el que dicho cromo tiene poca o ninguna tendencia a precipitar en la solución tras el almacenamiento a 60 °C durante al menos, en orden creciente de preferencia, 2 semanas, 4 semanas, 6 semanas, 8 semanas, 10 semanas o 12 semanas.

20 Asimismo, un aspecto de la invención es proporcionar un revestimiento, que se forma poniendo en contacto la superficie metálica con una composición de la invención como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente y a continuación enjuagar o secar in situ, que proporciona resistencia a la niebla salina durante al menos, con preferencia creciente, 96, 120, 144, 168, 192, 216, 240, 264, 288, 312, 336, 360, 408, 456, 480, 504 horas de acuerdo con la norma ASTM B-117 (03).

25 La composición de revestimiento tal como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente es particularmente útil para formar un revestimiento de conversión resistente a la corrosión adherente sobre las superficies de metal que consisten predominantemente en acero, titanio y sus aleaciones, aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones y/o zinc y sus aleaciones; tales sustratos incluyen acero revestido de aleación de aluminio/zinc y acero revestido de aleación de hierro/zinc, por ejemplo, Galvalume™ y Galvaneal™. Un experto en la técnica entenderá "predominantemente" como se usa en este documento que significa que el elemento predominante es el que comprende la mayor cantidad en peso de la aleación. Otros objetos serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción siguiente.

35 Excepto en los aspectos indicados y los ejemplos operativos, o donde se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso debe entenderse que están modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. En general se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. Los intervalos numéricos proporcionados en toda la descripción y las reivindicaciones están destinadas a incluir todos los intervalos del subconjunto, es decir, se pretende que el intervalo comprenda todos los subintervalos que se encuentran dentro del intervalo establecido, por ejemplo C₁₋₁₀ también desvela C₂₋₁₀, C₁₋₉ y C₃₋₇, y una cantidad de 1 a 100 también desvela 1-99, 2-100, y 45-50. Además, a lo largo de esta descripción, y a menos que se indique expresamente lo contrario: 40 por ciento, "partes de", y los valores de la relación son en peso; el término "aniones de fluorometalato" como se usa en este documento incluye aniones que contienen flúor y al menos uno de un metal de transición y un metaloide; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un fin dado en conexión con la invención implica que igualmente son adecuadas o preferidas mezclas de dos o más de los miembros del grupo o clase; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de la generación in situ por reacciones químicas especificadas en la descripción, y no necesariamente excluye otras interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclados; la especificación de materiales en forma iónica implica, además, la presencia de 45 contraiones suficientes para producir la neutralidad eléctrica de la composición como un todo (cualquier contraión así especificado implícitamente debería seleccionarse en la medida de lo posible preferentemente entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica; de lo contrario tales contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen desfavorablemente para los objetos de la invención); el término "pintura" incluye todos los materiales relacionados que se pueden designar por términos más especializados tales como imprimación, laca, esmalte, barniz, goma laca, capa de acabado, y similares; y el término "mol" y sus variaciones se pueden aplicar a una especie elemental, iónica, y cualquier otra especie química definida por el 50 número y tipo de átomos presentes, así como a compuestos con moléculas bien definidas.

Descripción detallada de una realización preferida

60 Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento de conversión como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente adecuadas para su uso como revestimiento de conversión in situ lavable o en seco para un metal.

65 La presente invención proporciona una composición de revestimiento de conversión líquida como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente que comprende, opcionalmente, uno o más de los siguientes componentes:

(D) una fuente de aniones nitrato;

(E) un inhibidor de la corrosión orgánico, preferentemente un triazol, por ejemplo, un toliltriazol que no forma parte de cualquiera de los componentes (A) a (D) citados inmediatamente más arriba;

5 (F) un componente de iones fluoruro libres que no forman parte de cualquiera de los componentes (A) a (E) citados inmediatamente más arriba;

(G) un componente de moléculas de tensioactivo que no forman parte de cualquiera de los componentes (A) a (F) citados inmediatamente más arriba;

(H) un componente de ajuste del pH que no forma parte de ninguno de los componentes (A) a (G) citados inmediatamente más arriba; y

10 (I) un componente de viscosidad creciente que no forma parte de ninguno de los componentes (A) a (H) citados inmediatamente más arriba.

Se debe entender que los componentes enumerados no necesariamente se deben proporcionar todos por productos químicos separados.

15 En otra realización, la presente invención proporciona un método de revestimiento de sustratos metálicos, en particular, sustratos que tienen superficies de aluminio y aleaciones de aluminio, el método que comprende las etapas de:

20 (I) poner en contacto una superficie de sustrato metálico con la composición tal como se define en la reivindicación 1 actualmente en el expediente para formar una superficie de sustrato metálico revestido húmedo;

(II) opcionalmente, aclarar la superficie del sustrato de metal revestido húmedo; y

(III) secar la superficie del sustrato de metal revestido húmedo, opcionalmente con calentamiento.

25 Las composiciones de la invención se han desarrollado como libres de cromo hexavalente. Aunque no se prefiere, las formulaciones de acuerdo con la invención se pueden preparar para que incluyan cromo hexavalente, en cuyo caso estas composiciones que tienen una cantidad no nula de cromo hexavalente deseablemente contienen menos del 0,04, 0,02, 0,01, 0,001, 0,0001, 0,00001, o 0,000001 por ciento en peso de cromo hexavalente. La cantidad de cromo hexavalente presente en las composiciones de la invención de forma deseable se minimiza y preferentemente solo hay presentes cantidades traza, lo más preferentemente no hay presente cromo hexavalente. En una realización preferida de la invención, la composición y el revestimiento resultantes están sustancialmente libres, de manera deseable esencialmente libre, de cromo hexavalente.

35 De la técnica anterior se sabe cómo oxidar parte del cromo trivalente en un revestimiento para formar cromo hexavalente, véase USP 5.304.257. En la presente invención, es deseable que los revestimientos formados por composiciones de acuerdo con la invención contengan poco o nada de cromo hexavalente, aunque no se prefiere, las composiciones pueden contener cromo hexavalente en cantidades como las que se citan en el párrafo inmediatamente anterior. Los expertos en la técnica entenderán que la invención incluya revestimientos que no contienen cromo hexavalente, pero que, debido a la posterior exposición a la intemperie u otros tratamientos, pueda contener cromo hexavalente que resulta de la oxidación del cromo trivalente en el revestimiento.

40 Diversas realizaciones de la invención incluyen procesos para el tratamiento de superficies como se ha descrito anteriormente, opcionalmente en combinación con otras etapas del proceso, tales como la limpieza, desoxidación, enjuague, y revestimientos protectores adicionales posteriores sobre los formados de acuerdo con la invención; composiciones útiles para el tratamiento de superficies como se describe anteriormente; y artículos de fabricación que incluyen superficies tratadas de acuerdo con un proceso de la invención.

45 Una composición de trabajo para su uso en un proceso de acuerdo con esta invención tiene una concentración de aniones de fluorocirconato de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5,0 gramos por litro de la composición total de trabajo. El límite superior de aniones de fluorocirconato generalmente se basa en la solubilidad y/o la relación molar de cationes de cromo (III) al componente (A), y preferentemente es no superior a, con preferencia creciente, 15, 14,5, 14, 13,5, 13, 12,5, 12, 11,5, 11, 10,5 o 10,0 gramos por litro de la composición total de trabajo. El catión para el fluorocirconato se puede seleccionar entre iones de los elementos del Grupo IA, o iones de amonio. Preferentemente el catión es K o H, lo más preferentemente H.

50 El componente (B) incluye, como fuente de cationes cromo trivalente: fluoruros de cromo (III). En una realización preferida, el componente (B) consiste en fluoruro de cromo trivalente. La concentración total de la fuente de cationes de cromo trivalente en una composición de trabajo de acuerdo con la invención es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 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 o 35 g/l, y de forma independiente, principalmente por razones económicas y solubilidad, es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 100, 90, 80, 70, 60, 55, 50, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 37 o 36 g/l. La fuente de cromo trivalente se selecciona para la solubilidad en el baño de trabajo, que a menudo es una función de la naturaleza y las cantidades de otros componentes en el baño.

Independiente de la cantidad de los componentes (A) y (B), es deseable que la relación molar de cationes de cromo trivalente al elemento "M", en la que "M" es circonio del anión fluorocirconato esté dentro del intervalo de 0,725:1 a 39:1. Las relaciones preferidas son al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1 o 10:1 y preferentemente no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 30:1, 29:1, 27:1 o 25:1.

El componente (C) consiste en nitrato de guanidina, que es la fuente del catión de guanidinio. El nitrato de guanidina se puede proporcionar como material suministrado, o formado a través de una reacción de otros materiales, tales como el carbonato de guanidina y ácido nítrico, y otros componentes que pueden reaccionar para producir, o formar de otra manera, nitrato de guanidina.

La cantidad de componente (C), útil en las composiciones de acuerdo con la invención es una cantidad que proporciona una cantidad de catión de guanidinio igual a al catión de guanidinio resultante del nitrato de guanidina que está presente en una composición de trabajo en concentraciones de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5, o 15 g/l, y de forma independiente, principalmente por razones económicas y solubilidad, preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 50, 45, 40, 35, 30, 28, 26, 24, 22, 20, 18 o 16 g/l.

Independiente de la cantidad de los componentes (A) y (C), es deseable que la relación en peso del catión de guanidinio a circonio elemental en los aniones de fluorocirconato esté dentro del intervalo de 0,5:1 a 20:1. Las relaciones preferidas son de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,6:1, 0,75:1, 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1, 3:1, 3,5:1, 4:1, 4,5:1 o 5:1, y preferentemente no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, a 20:1, 17,5:1, 15:1, 12,5:1, 10:1 o 7,5:1.

El componente (D) de la fuente de aniones nitrato generalmente es soluble en agua y se puede seleccionar de cualquier fuente de nitrato en la que el contracción no interfiera de otro modo con la resistencia a la corrosión y adhesión de los revestimientos de acuerdo con la invención. El componente (D) como se ha definido anteriormente se ha de entender que incluye una o más de las siguientes fuentes solubles en agua de aniones nitrato: ácido nítrico, sales de nitrato de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, elementos de la serie de los lantánidos y actínidos, así como nitrato de guanidina. El anión nitrato puede estar presente en un intervalo de 0,25 g/l hasta el límite de solubilidad de la fuente de anión nitrato. Deseablemente, el anión nitrato está presente en un intervalo de 0,5 a 25 g/l, preferentemente de 1-10 g/l. En una realización preferida, el componente (D) comprende, preferentemente consiste esencialmente en, más preferentemente consiste en nitrato de guanidina. Las sales de nitrato de metal de transición preferidas incluyen las de Ti, Zr, Cr y Co

El componente (E) es un inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua o miscible en agua. El componente (E) como se ha definido anteriormente se ha de entender que se basa en uno o más de los siguientes: un compuesto de tiazol, un compuesto de triazol, un compuesto de tetrazol y un compuesto de imidazol. Estos compuestos pueden ser por sí mismos solubles o miscibles en agua o se pueden usar las sales más solubles de dichos compuestos.

En una realización preferida, el componente (E) comprende, preferentemente consiste esencialmente en, más preferentemente consiste en un triazol, y en al menos una forma de realización es tolitriazol. Otros triazoles incluyen, pero no se limitan necesariamente a, benzotriazol, carboxitriazol, triazol sódico, tolitriazol sódico, tolitriazol de potasio y mercaptobenzotriazol, por nombrar algunos. Si está presente, el componente (E) está presente en la composición de trabajo en, al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,4, 1,5, 1,75, 2,0, 2,25, 2,5, 2,75 o 3,0 g/l, y de forma independiente, principalmente por razones económicas y solubilidad, preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 10, 9, 8, 7, 6, 5,5, 5, 4,5, 4,25, 4,0, 3,8, 3,7 o 3,5 g/l.

Independiente de la cantidad de los componentes (A) y (E) es deseable que la relación en peso del inhibidor orgánico de la corrosión al circonio elemental en los aniones de fluorocirconato esté dentro del intervalo de 0,03:1 a 6,0:1. Las relaciones preferidas son al menos, con preferencia creciente en el orden dado, de 0,03:1, 0,075:1, 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,4:1, 0,50:1, 0,075:1, 1:1, 1,25:1, 1,5:1, 1,75:1 o 2:1 y preferentemente no superior a, con preferencia creciente en el orden dado 5,75:1, 5,5:1, 5:1, 4,5:1, 4:1, 3,5 :1, 3:1 o 2,5:1.

Opcionalmente se puede proporcionar un componente de los iones fluoruro libres (F), que puede o puede no ser parte de cualquiera de los componentes (A) a (E) citados inmediatamente más arriba. Este componente se puede suministrar a la composición por el ácido fluorhídrico o cualquiera de sus sales parcial o completamente neutralizadas que son suficientemente solubles en agua. Al menos por razones económicas, el componente (F) se suministra preferentemente con ácido fluorhídrico acuoso, y de forma independiente preferentemente está presente en una concentración que es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,10, 0,30, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, o 0,90 partes por mil de su equivalente estequiométrico como HF. De forma independiente, en una composición de trabajo a utilizar en un proceso de acuerdo con la invención, la concentración de componente (F), medida como su equivalente estequiométrico como HF, preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 10, 8,0, 6,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,5, 1,3, o 1,1 ppt. Las fuentes adecuadas de iones fluoruro libres son conocidas por los expertos en la técnica. Preferentemente, la fuente de (F) es HF.

El componente (G), si se utiliza, se selecciona entre los agentes tensioactivos que son estables al pH y a la concentración de flúor del baño de trabajo. Los tensioactivos adecuados pueden ser tensioactivos aniónicos, tales como sales de ácidos carboxílicos, alquilsulfonatos, fenilsulfonatos sustituidos con alquilo; tensioactivos no iónicos, tales como alcoholes difenilacetilénicos sustituidos con alquilo, tensioactivos fluorados y polioxietilenos de nonilfenol; y tensioactivos catiónicos tales como sales de alquilamonio; todos estos pueden contener y preferentemente contienen átomos de flúor unidos directamente a átomos de carbono en sus moléculas. Cada molécula de un tensioactivo usado preferentemente contiene una porción hidrófoba que (i) está unida por una cadena y/o un anillo de enlaces covalentes; (ii) contiene un número de átomos de carbono que es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 10, 12, 14, o 16 y con independencia preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 30, 26, 22, o 20; y (iii) no contiene otros átomos, además de carbono, excepto hidrógeno, halógeno, y los átomos de oxígeno unidos como éter. El componente (G) es más preferentemente un tensioactivo fluorado no iónico, tales materiales son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado con el nombre comercial Fluorad[®] de 3M Company, con el nombre comercial Zonyl[®] de El du Pont de Nemours and Company, con el nombre comercial Masurf[®] de Mason Chemical Co. y con el nombre comercial APFS de Advanced Polymer Inc.

Una composición de trabajo de acuerdo con la invención puede contener, con preferencia creciente en el orden dado, al menos 0,010, 0,030, 0,050, 0,070, 0,080, 0,090, o 0,100 ppt del componente (G) y con independencia preferentemente, por razones económicas fundamentalmente, contiene no más de, con preferencia creciente en el orden dado, 5,0, 2,5, 1,30, 0,80, 0,60, 0,40, 0,30, 0,20, 0,18, 0,15, 0,13, o 0,11 ppt del componente (G).

Las composiciones de acuerdo con la invención son ácidos. El pH preferentemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, de 2,0, 2,10, 2,30, 2,50, 2,70, 2,90, 3,0, 3,10, 3,20, 3,30, 3,40, 3,50, 3,60, 3,70, 3,80, 3,90, o 4,0 y de forma independiente preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 7,0, 6,50, 6,0, 5,50, 4,75, 4,50, 4,30 o 4,20. Un componente de ajuste del pH (H), que puede o puede no formar parte de cualquiera de los componentes (A) a (G) citados inmediatamente más arriba se puede añadir a la composición en una cantidad suficiente para producir un pH en el intervalo anteriormente citado, según sea necesario. Un componente de ajuste del pH puede ser cualquier ácido o base, conocido en la técnica que no interfiera con los objetos de la invención. En una realización, el componente de ajuste del pH es un ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nitroso o ácido nítrico, preferentemente ácido nitroso o ácido nítrico. En otra realización, el componente de ajuste del pH comprende una base tal como hidróxido de amonio, KOH, NaOH o, y de manera deseable es hidróxido de amonio.

Los concentrados se pueden preparar como productos de envases individuales o múltiples, del 100 al 400 % de las concentraciones del baño de trabajo, descritos en este documento, siempre que la concentración más alta no dé lugar a inestabilidad, tal como precipitación. Los baños de trabajo deseablemente se pueden preparar por dilución simple con agua, preferentemente agua desionizada. En general, los intervalos de cantidades descritas en este documento se refieren a baños de trabajo para aplicaciones de secado in situ. Cuando las composiciones de la invención se usan en procesos en los que se enjuaga el sustrato de metal revestido después de retirarlo del baño de trabajo del revestimiento de conversión de la invención, a continuación, si se desea, al menos por razones económicas, las cantidades de los componentes del baño se pueden reducir al 75 % en peso de las utilizadas para aplicaciones de secado in situ.

En el presente documento se proporcionan composiciones de reposición útiles para la reposición de baños de trabajo de acuerdo con la invención. Las composiciones de reposición pueden comprender los Componentes (A)-(D), como se ha descrito anteriormente. (A) y (B) están presentes en una cantidad de aproximadamente el 100 al 200 % de las concentraciones desveladas para los baños de trabajo, y (D) y (E) está presente en una cantidad del 200 al 300 % de las concentraciones desveladas para los baños de trabajo.

Una composición de trabajo de acuerdo con la invención se puede aplicar a una pieza de trabajo de metal, se enjuaga y se seca sobre la misma por cualquier método conveniente, varios de los cuales serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el revestimiento del metal con una película líquida se puede lograr sumergiendo la superficie en un recipiente de la composición líquida, pulverizando la composición sobre la superficie, revistiendo la superficie haciéndola pasar entre rodillos superiores e inferiores con el rodillo inferior sumergido en un recipiente de la composición líquida, en contacto con un cepillo o fieltro saturado con la composición de tratamiento de líquido, y similares, o por una combinación de métodos. Las cantidades excesivas de la composición líquida que de otro modo podrían permanecer en la superficie antes del secado se pueden eliminar antes de secar por cualquier método conveniente, tal como enjuague, drenaje bajo la influencia de la gravedad, paso entre rodillos, y similares.

La temperatura durante la aplicación de la composición líquida puede ser cualquier temperatura dentro del intervalo líquido de la composición, aunque por conveniencia y economía en la aplicación, generalmente se prefiere la temperatura ambiente normal, es decir, 20-27 °C.

La aplicación de composiciones de la presente invención proporciona una mejor unión adhesiva a las capas protectoras aplicadas posteriormente, tales como pinturas, barnices y otros revestimientos a base de resina.

La masa total añadida (después del secado) del revestimiento aplicado en un proceso de acuerdo con la invención es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 22,5, 25, 27,5, 30, 32,5, 35, 37,5 o 40 miligramos por pie cuadrado de superficie cubierta (en adelante por lo general abreviado como "mg/ft²"). De forma independiente, normalmente se logrará la resistencia al menos igual a la corrosión incluso si la masa añadida es no superior, y por lo tanto, por razones económicas la masa añadida preferentemente es no superior a, con preferencia creciente en el orden dado, 150, 130, 120, 110, 90, 75, 60, 50 o 45 mg/ft².

La masa añadida de la película protectora formada por un proceso de acuerdo con la invención se puede monitorizar y controlar convenientemente midiendo la peso o masa añadidos de átomos metálicos en los aniones del componente (A) como se define anteriormente, o de cromo, excepto en los casos inusuales en los que el revestimiento de protección inicial y/o el sustrato metálico subyacente contienen el mismo(s) elemento(s) metálico(s). La cantidad de estos átomos metálicos se puede medir mediante cualquiera de diversas técnicas analíticas convencionales conocidas por los expertos en la técnica. Las medidas más fiables generalmente implican disolver el revestimiento de un área conocida de sustrato revestido y determinar el contenido del metal de interés en la solución resultante. La masa añadida total se puede calcular entonces a partir de la relación conocida entre la cantidad del metal en el componente (A) y la masa total de la parte de la composición total que queda después del secado. Sin embargo, a menudo este método es poco práctico para el uso con esta invención, debido a que la zona retocada no siempre se define con precisión. Generalmente se proporciona una alternativa más práctica por espectrógrafos de rayos X de áreas pequeñas que, después de la calibración convencional, miden directamente la(s) cantidad(es) por unidad de área del elemento(s) metálico(s) individual(es) presente(s) en un revestimiento, libre de casi todas las interferencias, excepto de los mismos elementos presentes en otros revestimientos sobre, o en una capa delgada cerca de la superficie de la propia superficie del metal subyacente.

La eficacia de un tratamiento de acuerdo con la invención parece depender predominantemente de las cantidades totales de los ingredientes activos que están presentes en cada unidad de superficie de la superficie tratada, y de la naturaleza de los ingredientes activos y sus proporciones entre sí, más que de la concentración de la composición acuosa ácida utilizada, y no se ha observado que la velocidad de secado tenga ningún efecto técnico en la invención, aunque también puede ser importante por razones económicas. Si es práctico en vista del tamaño del objeto tratado y del tamaño de las áreas del objeto a tratar, el secado se puede acelerar colocando la superficie a tratar, antes o después de la aplicación a la superficie de una composición líquida en un proceso de acuerdo con la invención, en un horno, el uso de calentamiento por radiación o de microondas, o similares. Cuando sea práctico, se prefiere el calentamiento de la superficie antes del tratamiento sobre el calentamiento después del tratamiento, y se pueden usar satisfactoriamente temperaturas de precalentamiento de hasta al menos 65 °C. Si hay disponible tiempo suficiente a un coste económico aceptable, una película de líquido aplicada de acuerdo con la presente invención a menudo simplemente se puede dejar secar espontáneamente a la atmósfera ambiente con resultados igualmente buenos en lo que se refiere a la calidad protectora del revestimiento. Los métodos adecuados para cada circunstancia serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica.

Preferentemente, la superficie a tratar de acuerdo con la invención primero se limpia de cualquier contaminante, particularmente contaminantes orgánicos y metales finos y/o inclusiones metálicas. Esta limpieza se puede realizar por métodos conocidos por los expertos en la técnica y adaptados al tipo particular de sustrato a tratar. Por ejemplo, para superficies de acero galvanizado, el sustrato se limpia muy preferentemente con un limpiador alcalino caliente convencional, y después se aclara con agua caliente y se seca. Para el aluminio, la superficie a tratar más preferentemente primero se pone en contacto con un limpiador alcalino acuoso convencional, después se aclara en agua caliente, y a continuación, opcionalmente, se pone en contacto con un aclarado ácido neutralizante y/o se desoxida, antes de ponerse en contacto con una composición acuosa ácida como se ha descrito anteriormente. La desoxidación puede incluir la eliminación mecánica o química de los óxidos superficiales de la superficie metálica a recubrir. Deseablemente, al menos el 50 %, 75 % o 100 % de los óxidos superficiales se eliminan de la superficie metálica a recubrir.

Después de la limpieza de preparación, la superficie se puede secar por absorción del líquido de limpieza, evaporación, o cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Por lo general, la resistencia a la corrosión es subóptima cuando hay un retraso entre la limpieza de preparación, o la limpieza y el secado, y el revestimiento de la superficie. El tiempo entre la limpieza, o la limpieza y el secado, y el revestimiento de la superficie debe ser no superior a, en orden de preferencia creciente, 48, 24, 12, 6,0, 5,0, 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,50, 0,25, o 0,1 horas.

La práctica de esta invención se puede apreciar adicionalmente al considerar los siguientes ejemplos de trabajo no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las muestras de composiciones de revestimiento de conversión de cromo trivalente se prepararon con varias fuentes de nitrato: nitrato de guanidina, nitrato de lantano y nitrato de manganeso. Las muestras que contienen

ES 2 616 052 T3

nitrate de guanidina y nitrate de lantano se analizaron a 0,5, 2, y 5 gramos/litro en una composición base de revestimiento de conversión de cromo trivalente (composición base).

5 Preparación de la muestra: Se preparó un lote maestro de la composición base y se divide en muestras separadas, una muestra que no tiene nitrate se reservó como control, y las otras muestras tenían diferentes fuentes de nitratos añadidos para preparar muestras que contienen nitrate. El nitrate de manganeso se analizó a 1, 4, y 10 g/l porque que el material se analizó como un líquido al 50 %, en el que los demás se analizaron como 100 % de sólidos activos.

10 La composición base para todos los Ejemplos, a menos que se indique de otro modo, comprende:

Material	(%)
Agua DI	97,2
Fluoruro de cromo	2,3
Ácido fluorozircónico (45 %)	0,3
Hidróxido de amonio	0,2
Total	100 %

15 Dos paneles de aleación de aluminio AA2024-T3 se procesaron para cada uno de los baños en la Tabla 1 de la siguiente manera: Los paneles se limpiaron durante 10 minutos en el desengrasante alcalino acuoso Turco 6849 al 20 % en agua del grifo a una temperatura de 57 °C. Los paneles se enjuagan con agua del grifo caliente que desborda (aproximadamente 38 °C) hasta que la superficie estaba libre de agua (aproximadamente 3 minutos). A continuación, los paneles se desoxidaron con Turco Deoxalume 2310 (compuesta en un 15 % de Deoxalume 2310 con ácido nítrico al 25 %) y con una duración de 5 minutos a temperatura ambiente (22 °C). Ambos productos Turco están disponibles en el mercado en Henkel Corporation. Después de la etapa de desoxidación, los paneles se aclararon durante 2 minutos en agua fría del grifo (aproximadamente 13 °C). Del baño de aclarado, los paneles se sumergieron en una de las formulaciones de la Tabla 1, y se procesaron durante 10 minutos. Por último, los paneles se aclararon en agua desionizada durante 3 minutos y se cuelgan para secar al aire a temperatura ambiente. Los paneles se dejaron curar durante 24 horas a temperatura ambiente, y después se sometieron a 336 horas del ensayo de corrosión de niebla salina de la norma ASTM B117 (03). Los resultados se muestran a continuación en la

20

25 Tabla 1.

Tabla 1

Número de picaduras por panel de 3 x 8 pulgadas								
Nivel de nitrate en gramos/litro	0		0,5		2		5	
	Panel 1	Panel 2						
Composición base	50	50						
Composición base + nitrate de guanidina			4	2	10	6	0	1
Composición base + nitrate de lantano			5	40	25	25	7	20
Composición base + nitrate de manganeso			40	25	40	40	25	6

30 Los resultados muestran que todas las muestras de nitrate de guanidina habían mejorado particularmente la resistencia a la corrosión y, específicamente, a 5 g/l.

Ejemplo 2

35 Estos ejemplos ponen a prueba el rendimiento de la invención en dos tipos adicionales de aleaciones aeroespaciales de aluminio (específicamente AA6061-T6 y AA7075-T6). Se preparó un nuevo baño del nitrate de guanidina 5 g/l en el baño de composición base. Este nuevo baño se analizó junto a una composición base de control y un baño viejo muy usado que contenía 5 g/l de nitrate de guanidina en la composición base.

40 Se procesaron dos paneles cada uno de aleación de aluminio 2024-T3, AA6061-T6 y AA7075-T6 y el ensayo de corrosión con niebla salina utilizado según el proceso del Ejemplo 1. El resultado se puede ver en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Número de picaduras por panel de 3 x 8 pulgadas						
Aleación de aluminio	AA2024-T3		AA6061-T6		AA7075-T6	
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 1	Grupo 2
Control de composición base	25	25	5	3	0	5

Número de picaduras por panel de 3 x 8 pulgadas						
Aleación de aluminio	AA2024-T3		AA6061-T6		AA7075-T6	
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 1	Grupo 2
Composición base + 5 g/l de nitrato de guanidina – baño viejo	3	5	0	3	1	0
Composición base + 5 g/l de nitrato de guanidina – baño nuevo	0	0	0	1	0	0

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, se estudió el impacto de diferentes desoxidantes. Para ello, se ha realizado un estudio de escala de Deoxidizer HX-357 en el baño de la composición base modificada de guanidina y la composición base (sin modificar). Deoxidizer HX-357 se estudió a concentraciones del 0, 1, 2, 3, 4, y 5 % en agua desionizada.

10 Se procesaron dos paneles de aleación de aluminio 2024-T3 en cada uno de los baños. Los paneles se limpiaron durante 10 minutos en Turco 6849 al 20 % en agua del grifo a una temperatura de 57 °C. Los paneles se enjuagan en agua del grifo caliente (aproximadamente 38 °C) que desborda hasta que la superficie estaba libre de agua (aproximadamente 3 minutos). A continuación, los paneles se desoxidaron con el desoxidante del estudio de escala Deoxidizer HX-357, y con una duración de 5 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C). Después de desoxidar, los paneles se aclararon durante 2 minutos en agua del grifo fría (aproximadamente 13 °C). Todos los paneles se desmutaron usando Turco Liquid Smut Go NC a una concentración del 20 % durante 2 minutos. Después de desmutado, los paneles se aclararon durante 2 minutos en agua fría del grifo (aproximadamente 13 °C). Del baño de aclarado, los paneles se sumergieron en una composición base (no modificada), o la composición base modificada de guanidina, y se procesaron durante 10 minutos. Por último, los paneles se enjuagan en agua desionizada durante 3 minutos y se cuelgan para secar al aire a temperatura ambiente. Los paneles se dejaron curar durante 24 horas y se sometieron a 336 horas de ensayo de corrosión de niebla salina ASTM B 117. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	Número de picaduras por panel de 3 x 8 pulgadas	
	Composición base (sin modificar)	Composición base + 5 g/l de nitrato de guanidina
0 % de concentración de Deoxidizer HX-357	200	0
1 % de concentración de Deoxidizer HX-357	0,5	0
2 % de concentración de Deoxidizer HX-357	10	8
3 % de concentración de Deoxidizer HX-357	15	10
4 % de concentración de Deoxidizer HX-357	75	25
5 % de concentración de Deoxidizer HX-357	100	40

25 Los resultados muestran que la adición de nitrato de guanidina de nuevo mejora la resistencia a la corrosión del revestimiento de control. En esta prueba, la muestra no desoxidante (0 % de Deoxidizer HX-357) y el 1 % de Deoxidizer HX-357 no muestran ninguna picadura de corrosión en los paneles después de una exposición de 336 horas a niebla salina.

Ejemplo 4

30 En este ejemplo, se realizó un diseño de experimento (DOE) para analizar la cantidad de nitrato de guanidina, y para confirmar la significación estadística de la invención. Se realizó un diseño de la mezcla para analizar la cantidad de nitrato de guanidina y un segundo aditivo (sulfato de manganeso que resultó inútil). Se preparó un lote maestro de 20 g/l de nitrato de guanidina en la composición base, se preparó un lote maestro de 20 g/l de sulfato de manganeso en la composición base, y se preparó un lote maestro de la composición base para el uso en el diseño de la mezcla. Se mezclaron varios niveles de cada una de estas tres muestras en muestras de 2 litros. Estas mezclas se tradujeron en que la concentración de nitrato de guanidina se modificaron entre 0 g/l y 10 g/l (dos veces las de los ensayos anteriores).

40 Se procesaron dos paneles de aleación de aluminio 2024-T3 en cada uno de los baños de acuerdo con el proceso y los ensayos utilizados en el Ejemplo 1 para cada una de las formulaciones mostradas en la Tabla 4 a continuación. Tras el ensayo de corrosión, los paneles se clasificaron por el número de picaduras por panel, con el mejor de los

casos que es 0. Los dos paneles se clasificaron, se promediaron y se introdujeron en el software DOE Design Expert 7.1.1. Los resultados del análisis DOE se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Cantidad (en gramos) de			Niebla salina	
	Composición base	Composición base con 20 g/l de nitrato de guanidina	Composición base con 20 g/l sulfato de manganeso	Panel 1	Panel 2
Operación n.º 1	666,7	666,7	666,7	12	5
Operación n.º 2	2000	0	0	3	10
Operación n.º 3	0	2000	0	0	2
Operación n.º 4	1000	1000	0	3	0
Operación n.º 5	0	0	2000	3	10
Operación n.º 6	333,3	1333,3	333,3	0	2
Operación n.º 7	0	1000	1000	7	11
Operación n.º 8	0	0	2000	13	10
Operación n.º 9	333,3	333,3	1333,3	8	20
Operación n.º 10	1000	1000	0	5	15
Operación n.º 11	1000	0	1000	16	2
Operación n.º 12	1333,3	333,3	333,3	6	7
Operación n.º 13	0	2000	0	10	0
Operación n.º 14	2000	0	0	27	5

5 Este ejemplo indica de nuevo que la adición de nitrato de guanidina en efecto mejora la resistencia a la corrosión de la composición base. Y en este ejemplo, un nivel de 10 g/l funcionó mejor que los 5 g/l originales. El DOE prevé la mejora de las calificaciones de 9,6 a 2 picaduras por panel con la guanidina en comparación con el control, en el que los valores reales observados mejoran de 11,3 a 3 –mejora significativa en ambos casos.

10 Ejemplo 5

Se preparó un lote maestro de la composición base y se divide en cuatro muestras de 2 litros. Las muestras se modificaron como sigue:

15 La muestra A se utilizó como control, no se añadieron aditivos.

La muestra B fue el lote maestro con 10 gramos de nitrato de guanidina añadidos.

La muestra C fue el lote maestro con 0,2 gramos de tolitriazol añadidos.

20 La muestra D fue el lote maestro con 10 gramos de nitrato de guanidina y 0,2 gramos de tolitriazol añadido.

25 Para probar el rendimiento de corrosión, las cuatro muestras se aplicaron a varios conjuntos de paneles de aluminio desnudo AA2024-T3. En primer lugar, los paneles se limpiaron con Turco 6849, y a continuación una serie de paneles se desoxidado en Desoxidante 6/16 y otro conjunto se desoxidado en Deoxalume 2310, ambos productos están disponibles en el mercado de Henkel Corporation. Luego, después de la etapa de desoxidación, conjuntos de paneles se procesaron en la conversión de muestras de revestimiento AD a temperatura ambiente (22 °C) durante 10 minutos). Los paneles se dejaron secar al aire a temperatura ambiente durante 72 horas y se expusieron a 336 horas ASTM B117 ensayo de niebla salina. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Identificación del panel	Desoxidante	Conversión	Resultado de niebla salina						
			Panel 1	Panel 2					
		Revestimiento							
174A1	6/16	Muestra A	150 picaduras	125 picaduras					
174A2	2310	Muestra A	25 picaduras	15 picaduras					
174B1	6/16	Muestra B	100 picaduras	75 picaduras					
174B2	2310	Muestra B	0 picaduras	0 picaduras					
174C1	6/16	Muestra C	100 picaduras	100 picaduras					
174C2	2310	Muestra C	90 % de corrosión	90 % de corrosión	90 % a la corrosión es igual a millones de picaduras				
174D1	6/16	Muestra D	0 picaduras	0 picaduras					
174D2	2310	Muestra D	0 picaduras	3 picaduras					

Los resultados muestran (en la tabla adjunta) que la Muestra D, tanto con nitrato de guanidina como con toliltriazol funciona mejor que el control o cualquiera de los aditivos utilizados solos.

- 5
- Esta invención proporciona una composición de revestimiento de conversión que contiene cromo trivalente que se puede utilizar en el revestimiento de conversión de una variedad de metales, incluyendo aluminio y aleación de aluminio. Se puede utilizar en muchas variaciones de los procesos que se emplean en el revestimiento de conversión de sustratos metálicos. Aunque la invención se ha descrito en términos de realizaciones específicas de la misma, se apreciará que otras formas se podrían adaptar fácilmente por un experto en la técnica. En consecuencia, el alcance de la invención ha de considerarse limitado únicamente por los siguientes aspectos.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Una composición para el revestimiento de una superficie de metal, comprendiendo dicha composición agua y:
- 5 (A) aniones de fluorocirconato en una concentración en el intervalo de 0,4 a 15 g/l;
(B) una fuente de cationes de cromo (III) seleccionada entre fluoruro de cromo soluble en agua a una concentración en el intervalo de 4 a 100 g/l;
- 10 en la que la relación molar de cationes de cromo (III) con respecto al componente (A) varía de 20:1 a 50:1;
(C) una fuente de cationes de guanidinio seleccionada entre nitrato de guanidinio a una concentración dentro del intervalo de 1 a 50 g/l;
(D) una fuente de aniones nitrato;
- 15 dicha composición que contiene menos del 0,04 por ciento en peso de cromo hexavalente.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los aniones de fluorocirconato están comprendidos en una concentración en el intervalo de 1 a 8 g/l.
- 20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como componente (E) está comprendido adicionalmente un inhibidor de la corrosión orgánico soluble en agua o miscible en agua seleccionado entre un compuesto de tiazol, un compuesto de triazol, un compuesto de tetrazol y un imidazol que no forma parte de ninguno de los componentes citados (A) a (D).
- 25 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que como componente (E) está presente un compuesto de triazol en una cantidad de 0,01 a 10 g/l.
- 30 5. Un proceso para el revestimiento o retoque, o ambos de revestimiento y retoque de una superficie, comprendiendo dicha superficie al menos un área de metal desnudo, opcionalmente al menos un área de revestimiento sobre un sustrato de metal subyacente, o ambos de al menos un área de metal desnudo y al menos un área de revestimiento sobre un sustrato de metal subyacente, comprendiendo las operaciones de dicho proceso:
- 35 (I) el revestimiento de la superficie a recubrir, retocar, o tanto recubrir como retocar con una capa de una composición líquida de la reivindicación 1; y
(II) el secado de la capa de líquido formada en la operación (I) para formar una superficie recubierta.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que entre las operaciones (I) y (II), se enjuaga la superficie.