

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 419**

51 Int. Cl.:

C25D 5/48 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 9/04 (2006.01)
C23F 13/02 (2006.01)
C25D 11/36 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014** **PCT/EP2014/062660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15007448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014** **E 14732151 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 3022337**

54 Título: **Método para protección de superficies de cromo contra la corrosión catódica**

30 Prioridad:

19.07.2013 EP 13177307

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2017

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

PFIRRMANN, CHRISTINA;
HARTMANN, PHILIP;
WACHTER, PHILIPP y
KRETSCHMER, STEFAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 419 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

Método para protección de superficies de cromo contra la corrosión catódica

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método químico en húmedo para la protección de superficies de cromo, particularmente de superficies de cromo electrodepositado, contra la corrosión catódica.

Antecedentes de la invención

Las superficies de cromo se usan en diversas aplicaciones, tales como un acabado metálico decorativo para partes plásticas en industrias de automoción y sanitaria, o como revestimientos resistentes al desgaste para partes chapadas tales como amortiguadores de choques. La superficie de cromo es usualmente la superficie exterior del sustrato, y se obtiene mediante electrodeposición de una capa de cromo a partir de composiciones de baños para chapado que comprenden iones de Cr(III), iones de Cr(VI) o ambos.

La superficie de cromo resultante es usualmente muy brillante y cumple con los requisitos estéticos. La protección contra la corrosión proporcionada por la capa de cromo al sustrato subyacente usualmente es elevada. Sin embargo, en algunas aplicaciones de superficies de cromo tales como en la industria de automoción, la protección contra la corrosión proporcionada por la capa de cromo no es suficiente, por ejemplo, en el caso en el que se requiere el ensayo NSS, de 480 h, conforme a la ISO 9227 sin cambio de aspecto de la superficie de cromo. Este requisito puede cumplirse solamente por el momento mediante la aplicación de métodos de postratamiento con disoluciones que comprenden iones Cr(VI) tóxicos.

Al menos otra capa de metal o aleación metálica se sitúa entre dicha capa de cromo y el sustrato. La al menos una capa de metal o aleación metálica se selecciona de una o más capas de níquel, capa de aleación de níquel, capa de cobre y capa de aleación de cobre.

La capa de cromo comprende usualmente microgrietas después del chapado o recocido (térmico), o poros creados por una capa de níquel microporosa subyacente. Por tanto, también el/los material(es) de la capa entre la capa de cromo y el sustrato están expuestos al ambiente. Por consiguiente, la corrosión indeseada de sustratos que tienen una capa de cromo como superficie exterior está causada por la corrosión de las capas subyacentes. La capa de óxido de cromo formada sobre la superficie exterior de la capa de cromo protege dicha superficie exterior de la capa de cromo de la corrosión, pero no la(s) capa(s) subyacente(s). Tales montajes multicapa que comprenden una capa de cromo como la capa más exterior se describen, por ejemplo, en el documento de patente US 2012/0052319 A1.

Se conocen en la técnica diferentes métodos para aumentar la resistencia a la corrosión de superficies de cromo y la(s) capa(s) de metal o aleación metálica subyacente(s).

Se describen agentes de revestimiento que comprenden polímeros que contienen de 0,05 a 3% en peso de grupos de sulfonato y/o fosfonato o sus ésteres respectivos, aplicados para electrodeposición catódica de sustratos eléctricamente conductores, en el documento de patente US 4.724.244. Dicho polímero se deposita sobre el sustrato eléctricamente conductor y forma de este modo una capa de protección contra la corrosión con un espesor de varios μm , tal como 18 μm . La resistencia a la corrosión aumenta mediante dicho tratamiento, pero el aspecto óptico de una superficie de cromo y el tacto de la superficie cambian drásticamente por la capa gruesa de polímero que no es aceptable para, por ejemplo, aplicaciones decorativas de la superficie de cromo. Además, este método requiere un curado térmico del polímero depositado que no es, debido a las altas temperaturas de curado necesarias, aplicable a sustratos plásticos comunes en las industrias de automoción.

Un tratamiento anódico de superficies metálicas con una disolución acuosa que comprende un compuesto con cadenas carbonadas hidrófobas con grupos funcionales aniónicos hidrófilos se describe en el documento de patente EP 2186928 A1. La resistencia a la corrosión puede aumentarse mediante dicho método, pero quedan restos que crean un aspecto neblinoso sobre la superficie metálica, incluso después de enjuagar con agua, especialmente sobre superficies de cromo oscuras. Por tanto, dicho método no es adecuado para aumentar la resistencia a la corrosión de una superficie de cromo y mantener las propiedades ópticas de dicha superficie de cromo, es decir, el aspecto óptico brillante y decorativo.

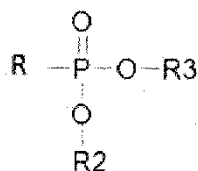
Objetivo de la presente invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método químico en húmedo para proteger contra la corrosión un sustrato con una superficie de cromo, que mantenga el aspecto óptico de la superficie de cromo.

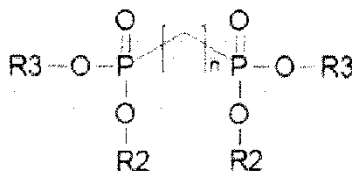
Sumario de la invención

Este objetivo se soluciona mediante un método para la protección contra la corrosión catódica de un sustrato con una superficie de cromo, comprendiendo el método, en este orden, las etapas de:

- (i) proporcionar un sustrato con una superficie de cromo y al menos una capa intermedia entre el sustrato y la superficie de cromo, seleccionada del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre y aleaciones de cobre,
- 5 (ii) poner en contacto dicho sustrato con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo conforme a las fórmulas II y V



II.



V.

10 en las que R se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, y en las que n es un número entero que varía entre 1 y 15, y

al menos un aditivo que aumenta la solubilidad de al menos un compuesto que contiene fósforo,

15 mientras que pasa una corriente eléctrica a través de dicho sustrato, al menos un ánodo y la disolución acuosa, en el que dicho sustrato sirve como cátodo

y formando de este modo una capa para la protección contra la corrosión sobre la superficie de cromo.

El aumento de la resistencia a la corrosión es obvio a partir de un ensayo de pulverización de sal neutra conforme a la ISO 9227 NSS. Además, el aspecto brillante deseado y el color de la superficie de cromo se mantienen.

Descripción detallada de la invención

20 Las superficies de cromo sobre las que puede aplicarse el método para la protección contra la corrosión conforme a la presente invención, comprenden capas de cromo depositadas mediante métodos de deposición de vapor químicos y/o físicos, o mediante métodos de deposición química en húmedo, tales como electrodeposición a partir de composiciones de baños para chapado que comprenden iones de Cr(III), iones de Cr(VI) o ambos.

25 Preferiblemente, el método para la protección contra la corrosión conforme a la presente invención se aplica a superficies de cromo obtenidas mediante electrodeposición.

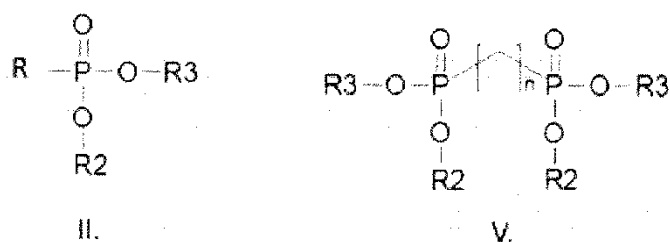
Al menos una(s) capa(s) intermedia(s) seleccionada(s) del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre y aleaciones de cobre, se sitúa entre el sustrato y la capa de cromo cuya superficie está expuesta. La al menos una capa intermedia se necesita para obtener una superficie de cromo lisa y brillante, porque la propia capa de cromo es muy delgada y no puede alisar la rugosidad impuesta por la superficie del sustrato.

30 La capa de cromo comprende usualmente microgrietas que pueden crearse durante la electrodeposición o después del recocido (térmico). Otro tipo de capas de cromo con una microporosidad se forma mediante electrodeposición de la capa de cromo sobre la parte superior de una capa de material compuesto – níquel o aleación de níquel, que comprende pequeñas partículas de una sustancia no conductora tal como sílice y/o alúmina.

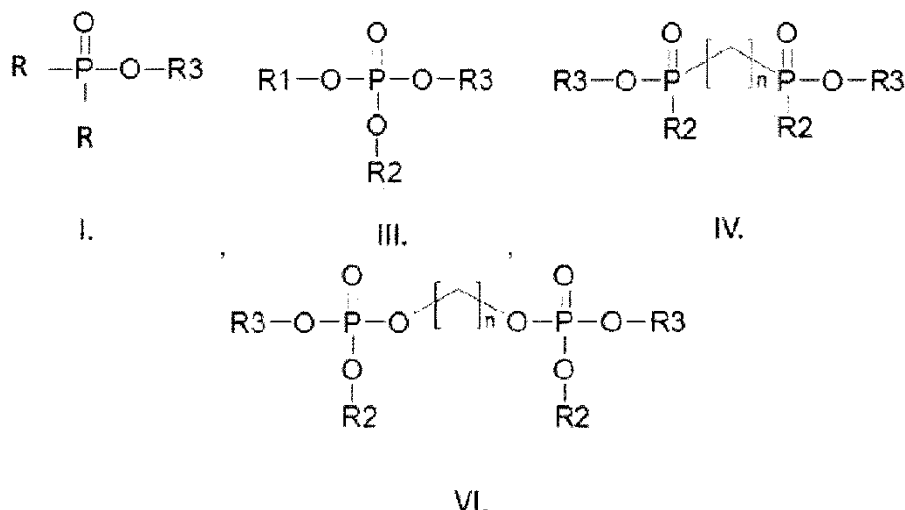
35 En todos esos casos, la capa de cromo no está sellando herméticamente la(s) capa(s) de metal y/o aleación metálica intermedia(s) subyacente(s). Por consiguiente, al menos la capa intermedia más exterior que está en contacto directo con la capa de cromo también está expuesta al ambiente y medios corrosivos.

El método para la protección contra la corrosión catódica utiliza una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo.

El al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos conforme a las fórmulas II y V:

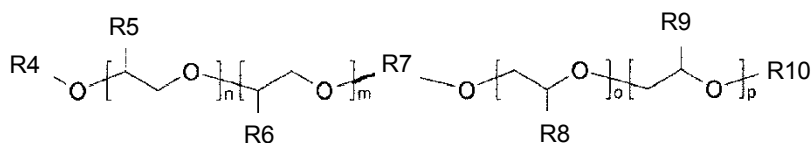


Se describen los compuestos conforme a las fórmulas I, III, IV y VI, pero no son compuestos de la invención.



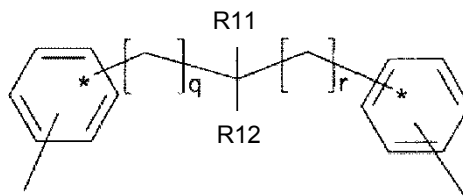
- 5 En las fórmulas de I a VI, R se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, y en las que n es un número entero que varía entre 1 y 15.
- 10 En otra realización de la presente invención, R del al menos un compuesto que contiene fósforo representado por las fórmulas de I a III se selecciona del grupo que consiste en n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, restos de alquilo de C₃ a C₂₀ ramificado sin sustituir, y R₂ y R₃ son H o un contraión adecuado seleccionado de Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺.
- 15 El al menos un compuesto que contiene fósforo conforme a las fórmulas II y V, con R preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, restos de alquilo de C₈ a C₁₈ ramificado sin sustituir, y en el que R₂ y R₃ son H o un contraión adecuado seleccionado de Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺.
- 20 El más preferido al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos conforme a la fórmula II, en la que R se selecciona del grupo que consiste en n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, restos de alquilo de C₈ a C₁₈ ramificado sin sustituir, y en la que R₂ y R₃ son H o un contraión adecuado seleccionado de Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺.
- La concentración del al menos un compuesto que contiene fósforo conforme a las fórmulas de I a VI en la disolución acuosa varía preferiblemente de 0,0001 a 0,5 mol/l, más preferiblemente de 0,0005 a 0,05 mol/l, y lo más preferiblemente de 0,001 a 0,025 mol/l.
- 25 La disolución acuosa comprende además al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo. Este aditivo es preferiblemente un compuesto que comprende un grupo de poliéter tal como bisfenoles alcoxilados y copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno.
- 30 Los compuestos adecuados que contienen un grupo de poliéter y el intervalo de concentración de tal aditivo pueden determinarse mediante experimentos habituales: el compuesto que contiene fósforo y dicho aditivo se mezclan en agua y el enturbiamiento de la mezcla resultante se determina mediante inspección visual. Una mezcla transparente o sólo ligeramente turbia es adecuada para el método conforme a la presente invención. Una mezcla turbia no es deseada.

Más preferiblemente, el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo es seleccionado de compuestos representados por la fórmula VII



VII.

en la que m, n, o y p son números enteros que varían de 0 a 200 y son los mismos o diferentes, y m+n+o+p es al menos 2. Preferiblemente m+n+o+p varía de 4 a 100, más preferiblemente de 10 a 50, y en la que R4 y R10 son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como Li^+ , Na^+ , K y NH_4^+ , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, alquil($\text{C}_1\text{-C}_6$)arilo, lineal o ramificado, alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato, y en la que cada uno de los grupos R5, R6, R8 y R9 pueden ser los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, sustituido y sin sustituir, y en la que R7 se selecciona del grupo que consiste en alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, arileno 1,2-, 1,3- y 1,4-sustituido, naftileno, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- y 1,8-sustituido, un arileno con más anillos, cicloalquilenos, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{OR}_4$, en la que R7 tiene el significado definido anteriormente, y restos representados por la fórmula VIII



VIII.

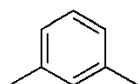
en la que la sustitución, independientemente, es 1,2-, 1,3- o 1,4- para cada anillo y en la que q y r son los mismos o diferentes, y varían independientemente de 0 a 10, y R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado.

Los grupos alquilo, alquilarilo y arilo sustituidos descritos en la presente invención son restos de hidrocarbilo que están sustituidos con al menos un átomo diferente al carbono e hidrógeno, que incluyen restos en los que un átomo de la cadena de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre, o un átomo de halógeno. Los restos de hidrocarbilo pueden estar sustituidos con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidroxi, hidroxi protegido, hidroxycarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfono, ciano, tiol, acetales, ésteres y éteres.

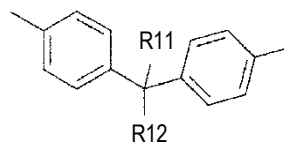
Los preferidos son aditivos en los que los R4 y R10 del aditivo conforme a la fórmula VII se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, sodio, potasio, haluro, sulfato, fosfato y sulfonato.

Los preferidos son aditivos en los que los R5, R6, R8 y R9 del aditivo conforme a la fórmula VII se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Los preferidos son aditivos en los que el R7 del aditivo conforme a la fórmula VII se selecciona del grupo representado por las fórmulas IX y X



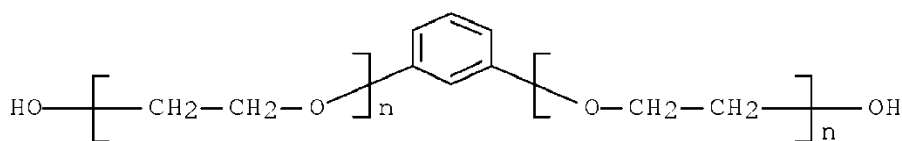
IX.



X.

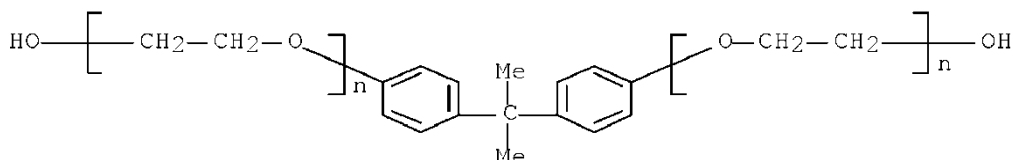
y en las que R11 y R12 se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Los aditivos que aumentan la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo con las fórmulas siguientes son particularmente preferidos.



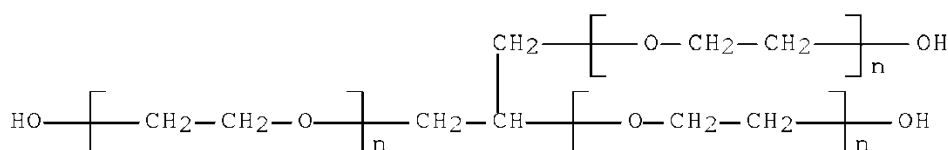
XI.

y en la que n varía de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 8.



XII.

y en la que n varía de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10.



XIII.

en la que n varía de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 7.

La concentración del al menos un aditivo opcional que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo varía preferiblemente de 0,0001 a 0,1 mol/l, más preferiblemente de 0,0005 a 0,05 mol/l y lo más preferiblemente de 0,001 a 0,005 mol/l.

- La disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo, comprende además opcionalmente un codisolvente que puede mejorar la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo en el principal disolvente, agua. El codisolvente opcional es preferiblemente un disolvente orgánico polar, seleccionado del grupo que consiste en alcoholes tales como etanol, isopropanol, butanol; éteres alquílicos de glicoles tales como 1-metoxi-2-propanol, éteres monoalquílicos de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilglicol, cetonas tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona, isoforona; ésteres y éteres tales como acetato de 2-etoxietilo y 2-etoxietanol.

La concentración del codisolvente opcional calculada a partir de la cantidad total de todos los disolventes presentes (agua y codisolvente(s)) varía preferiblemente de 0,0001 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, y lo más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso.

- En una realización de la presente invención, la disolución acuosa comprende al menos un compuesto que contiene fósforo, al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo y al menos un codisolvente.

La disolución acuosa puede comprender además aditivos antiespumantes que son conocidos en la técnica, y una sal conductora tal como acetato sódico y/o amónico, o fosfatos sódicos y/o amónicos, y tensioactivos aniónicos tales como el dodecilsulfato sódico.

- El valor de pH de la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo varía preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1,5 a 6,5, y lo más preferiblemente de 3 a 6.

El sustrato que comprende una superficie de cromo se pone en contacto con la disolución acuosa sumergiendo dicho sustrato en dicha disolución acuosa, pulverizando dicha disolución acuosa sobre dicho sustrato, o aplicando dicha disolución acuosa sobre dicho sustrato.

- Además, se hace pasar una corriente eléctrica a través del sustrato que comprende una superficie de cromo y la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo. El sustrato que comprende una superficie de cromo sirve como cátodo en el método para la protección contra la corrosión conforme a la presente invención. Sólo entonces se logra la protección contra la corrosión requerida, mientras que se mantienen las propiedades ópticas deseadas de la superficie de cromo tales como el brillo y el color.

- La densidad de corriente aplicada al sustrato que comprende una superficie de cromo (el cátodo) varía preferiblemente de 0,005 a 5 A/dm², más preferiblemente de 0,01 a 2 A/dm², y lo más preferiblemente de 0,02 a 1 A/dm².

No se obtiene un aumento suficiente de la resistencia a la corrosión cuando no se aplica corriente entre el sustrato que comprende una superficie de cromo (ejemplo 3). Se forman depósitos neblinosos y/o una neblina oscura indeseados sobre la superficie de cromo en caso de que la densidad de corriente aplicada sea demasiado alta (ejemplo 2), o si el sustrato que comprende una superficie de cromo se utiliza como ánodo (ejemplo 4).

- 5 El ánodo puede hacerse, por ejemplo, de un material seleccionado del grupo que comprende acero inoxidable, platino o titanio platinado.

La corriente se aplica al sustrato que contiene una superficie de cromo durante de 10 a 900 s, más preferiblemente de 15 a 600 s, y lo más preferiblemente de 30 a 300 s.

- 10 La temperatura de la disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo se mantiene preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C, más preferiblemente de 30 a 70°C y lo más preferiblemente de 40 a 60°C, cuando se pone en contacto el sustrato que comprende una superficie de cromo con dicha disolución acuosa.

Ejemplos

La invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

- 15 Se usaron en todos los ejemplos sustratos de ABS del mismo tamaño, que comprenden un revestimiento multicapa de cobre, níquel semibrillante, partículas no conductoras que contienen níquel (níquel microporoso) y un revestimiento superior que consiste en una capa de cromo. La capa de cromo fue una capa de cromo brillante o una capa de cromo oscura, como se indica en los ejemplos respectivos, que se ha depositado a partir de un electrolito basado en cromo trivalente.

- 20 El aspecto óptico de la superficie de cromo se inspeccionó visualmente antes de los ensayos de pulverización de sal neutra.

Los ensayos de pulverización de sal neutra se llevaron a cabo conforme a la ISO 9227 NSS. Los resultados se proporcionan con los ejemplos respectivos.

- 25 Los sustratos se enjuagaron con agua y se secaron después de los ensayos de pulverización de sal neutra, y luego se inspeccionaron visualmente. Se consideró deseable que no hubiera un cambio visible de aspecto después de un tiempo dado en la cámara de ensayo de la pulverización de sal neutra, y se consideró un fallo en el ensayo de corrosión un cambio en más de 5% del aspecto óptico de la superficie de cromo (determinado con una placa de calibre).

Ejemplo 1 (comparativo)

- 30 Se investigó una superficie brillante de cromo sin ningún postratamiento mediante un ensayo de pulverización de sal neutra conforme a la ISO 9227 NSS.

La superficie de cromo sin tratar falló el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h de ensayo de pulverización de sal neutra, debido a un cambio significativo de aspecto en más de 5% de la superficie de cromo.

- 35 Ejemplo 2 (comparativo)

Se trató una superficie brillante de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 60 s a 40°C, sin aplicar una corriente externa a dicha superficie de cromo.

- 40 La superficie de cromo tratada falló el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h de ensayo de pulverización de sal neutra, debido a que más de 5% de la superficie de cromo mostró un cambio visible de aspecto.

Ejemplo 3 (comparativo)

- 45 Se trató una superficie brillante de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 30 s a 40°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como ánodo. Este ejemplo comparativo está de acuerdo con lo que se enseña en el documento de patente EP 2186928 A1.

La superficie de cromo comprendía depósitos neblinosos indeseados sobre su superficie después del postratamiento. Enjuagar con agua no retiró los depósitos neblinosos indeseados de la superficie de cromo. Por tanto, este tratamiento no es aceptable para un uso industrial.

Ejemplo 4

Se trató una superficie brillante de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 30 s a 40°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como cátodo.

- 5 El aspecto óptico de la superficie de cromo no cambió después del postratamiento.

La superficie de cromo tratada pasó el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h del ensayo de pulverización de sal neutra.

Ejemplo 5 (comparativo)

- 10 Se investigó una superficie oscura de cromo sin ningún postratamiento, mediante un ensayo de pulverización de sal neutra conforme a la ISO 9227 NSS.

La superficie de cromo sin tratar falló el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h del ensayo de pulverización de sal neutra

Ejemplo 6 (comparativo)

- 15 Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 60 s a 40°C, sin aplicar una corriente externa a dicha superficie de cromo.

La superficie de cromo sin tratar falló el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h del ensayo de pulverización de sal neutra, debido a que más de 5% de la superficie de cromo mostró un cambio visible de aspecto.

- 20 Ejemplo 7 (comparativo)

Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 30 s a 40°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como ánodo. Este ejemplo comparativo está de acuerdo con lo que se enseña en el documento de patente EP 2186928 A1.

- 25 La superficie de cromo comprendía una capa iridiscente indeseada sobre su superficie después del postratamiento. Enjuagar con agua no retiró la capa iridiscente indeseada de la superficie de cromo. Por tanto, este tratamiento no es aceptable para un uso industrial.

Ejemplo 8

- 30 Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,7 mmoles/l) de ácido n-dodecilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, y 6% en peso de etanol, durante 30 s a 40°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como cátodo.

El aspecto óptico de la superficie de cromo no cambió después del postratamiento.

La superficie de cromo tratada pasó el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 480 h del ensayo de pulverización de sal neutra.

- 35 Ejemplo 9 (comparativo)

Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, 0,6% en peso de isopropilglicol y 9,3 g/l de acetato amónico, durante 60 s a 50°C, sin aplicar una corriente externa a dicha superficie de cromo.

- 40 La superficie de cromo tratada falló el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 240 h del ensayo de pulverización de sal neutra, debido a que más de 5% de la superficie de cromo mostró un cambio visible de aspecto.

Ejemplo 10 (comparativo)

- 45 Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilsulfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, 0,6% en peso de isopropilglicol y 9,3 g/l de acetato amónico, durante 30 s a 50°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como ánodo. Este ejemplo comparativo está de acuerdo con lo que se enseña en el documento de patente EP 2186928 A1.

La superficie de cromo comprendía una capa iridiscente indeseada sobre su superficie después del postratamiento. Enjuagar con agua no retiró la capa iridiscente indeseada de la superficie de cromo. Por tanto, este tratamiento no es aceptable para un uso industrial.

Ejemplo 11

- 5 Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilfosfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII, 0,6% en peso de isopropilglicol y 9,3 g/l de acetato amónico, durante 30 s a 50°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como cátodo.

El aspecto óptico de la superficie de cromo no cambió después del postratamiento.

- 10 La superficie de cromo tratada pasó el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después de 240 h del ensayo de pulverización de sal neutra.

Ejemplo 12

- 15 Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (5,9 mmoles/l) de ácido fenilfosfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII y 9,3 g/l de acetato amónico, durante 60 s a 50°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como cátodo.

El aspecto óptico de la superficie de cromo no cambió después del postratamiento.

La superficie de cromo tratada pasó, comparada con una superficie oscura de cromo sin tratar, el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después del mismo tiempo en las condiciones del ensayo de pulverización de sal neutra.

- 20 Ejemplo 13

Se trató una superficie oscura de cromo con una disolución acuosa que comprendía 0,93 g/l (3,1 mmoles/l) de ácido 1,10-decildifosfónico, 7,5 g/l de un aditivo conforme a la fórmula XII y 9,3 g/l de acetato amónico, durante 60 s a 50°C, mientras se aplicaba una densidad de corriente de 0,05 A/dm² a la superficie de cromo como cátodo.

El aspecto óptico de la superficie de cromo no cambió después del postratamiento.

- 25 La superficie de cromo tratada pasó, comparada con una superficie oscura de cromo sin tratar, el ensayo de corrosión cuando se inspeccionó visualmente después del mismo tiempo en las condiciones del ensayo de pulverización de sal neutra.

Ejemplo 14 (comparativo)

- 30 Se añadieron 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilfosfónico sobre agua a temperatura ambiente sin más aditivos. La mezcla resultante es turbia a temperatura ambiente, y todavía turbia cuando se aumenta la temperatura a 50°C. Por consiguiente, esta mezcla se considera inadecuada para usar en el método conforme a la presente invención.

Ejemplo 15

- 35 Se añadieron 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilfosfónico junto con un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno conforme a la fórmula VII, sobre agua a temperatura ambiente. La mezcla resultante es transparente y homogénea a temperatura ambiente, y cuando se aumenta la temperatura a 50°C. Por consiguiente, esta mezcla se considera adecuada para usar en el método conforme a la presente invención.

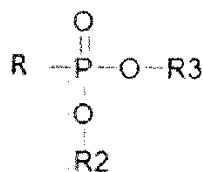
Ejemplo 16

- 40 Se añadieron 0,75 g/l (4,0 mmoles/l) de ácido n-octilfosfónico junto con un bisfenol etoxilado conforme a la fórmula XII, sobre agua a temperatura ambiente. La mezcla resultante es ligeramente turbia y homogénea a temperatura ambiente, y cuando se aumenta la temperatura a 50°C. Por consiguiente, esta mezcla se considera adecuada para usar en el método conforme a la presente invención.

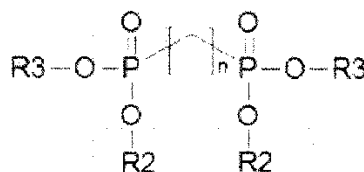
REIVINDICACIONES

1. Un método para la protección de una superficie de cromo contra la corrosión catódica, comprendiendo el método, en este orden, las etapas de:

- (i) proporcionar un sustrato con una superficie de cromo y al menos una capa intermedia entre el sustrato y la superficie de cromo, seleccionada del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre y aleaciones de cobre,
- (ii) poner en contacto dicho sustrato con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto que contiene fósforo conforme a las fórmulas II y V



II.



V.

en las que R se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, alquilo C₁-C₂₀ sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo sin sustituir, lineal o ramificado, y arilo sin sustituir, y en las que n es un número entero que varía entre 1 y 15, y

al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo,

mientras que pasa una corriente eléctrica a través de dicho sustrato, al menos un ánodo y la disolución acuosa, en el que dicho sustrato sirve como cátodo

y formando de este modo una capa para la protección contra la corrosión sobre la superficie de cromo.

2. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a la reivindicación 1, en el que el al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos conforme a las fórmulas II y V, en las que R se selecciona del grupo que consiste en n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, restos de alquilo de C₈ a C₁₈ ramificado sin sustituir, y en las que R₂ y R₃ son H o un contraión adecuado seleccionado de Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺.

3. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos conforme a la fórmula II, en la que R del compuesto que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, y en la que R₂ y R₃ son H o un contraión adecuado seleccionado independientemente de Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺.

4. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración del al menos un compuesto que contiene fósforo en la disolución acuosa varía de 0,0001 a 0,5 mol/l.

5. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente eléctrica que pasa a través del sustrato varía de 0,005 a 5 A/dm².

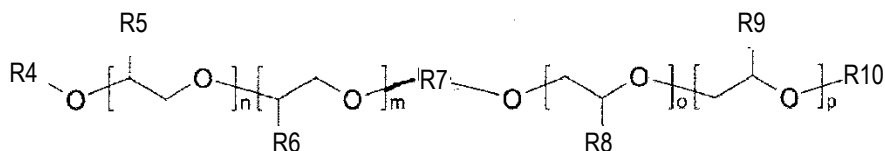
6. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa se mantiene durante la etapa (ii) a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C.

7. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato se pone en contacto en la etapa (ii) con la disolución acuosa durante de 10 a 900 s.

8. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un ánodo se hace de un material seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable, platino o titanio platinado.

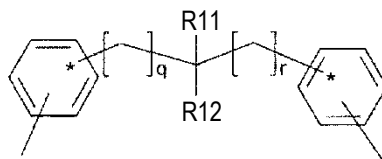
9. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo es un compuesto de poliéter.

10. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos representados por la fórmula VII



VII.

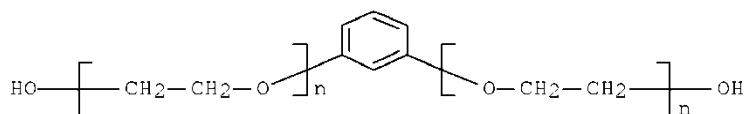
en la que en la que m, n, o y p son números enteros que varían de 0 a 200 y son los mismos o diferentes, y m+n+o+p es al menos 2, y en la que R4 y R10 son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como Li⁺, Na⁺, K y NH₄⁺, alquilo C₁-C₂₀, sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, alquil(C₁-C₆)arilo, lineal o ramificado, alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato, y en la que cada uno de los grupos R5, R6, R8 y R9 pueden ser los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, sustituido y sin sustituir, y en la que R7 se selecciona del grupo que consiste en alquilenno C₁-C₁₂, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, arileno 1,2-, 1,3- y 1,4-sustituido, naftileno, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- y 1,8-sustituido, un arileno con más anillos, cicloalquilenno, -O-(CH₂(CH₂)_nOR₄, en la que R7 tiene el significado definido anteriormente, y restos representados por la fórmula VIII



VIII.

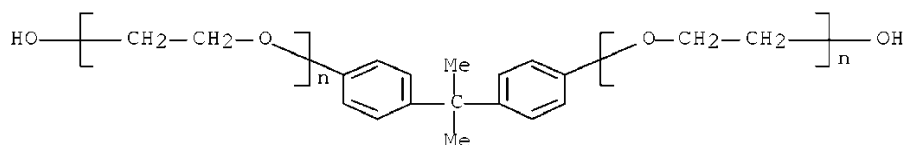
en la que la sustitución, independientemente es 1,2-, 1,3- o 1,4- para cada anillo y en la que q y r son los mismos o diferentes y varían independientemente de 0 a 10, y R11 y R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado.

11. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo se selecciona de compuestos conforme a las fórmulas siguientes



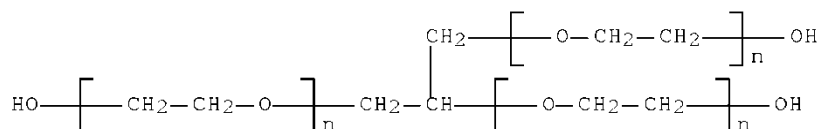
XI.

y en la que n varía de 1 a 20,



XII.

y en la que n varía de 1 a 20,



XIII.

en la que n varía de 1 a 20.

12. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración del al menos un aditivo que aumenta la solubilidad del al menos un compuesto que contiene fósforo varía de 0,0001 a 0,1 mol/l.

- 5 13. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa comprende además un codisolvente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres alquílicos de glicoles, cetonas, ésteres y éteres.

14. El método para la protección contra la corrosión catódica conforme a la reivindicación 13, en el que la concentración del codisolvente varía de 0,0001 a 40% en peso.