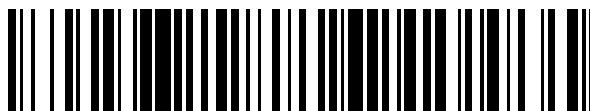


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 323**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/77** (2006.01)

**C25D 11/24** (2006.01)

**G01J 3/46** (2006.01)

**G01J 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2015 PCT/FR2015/052411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015 E 15771680 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3191617**

54 Título: **Procedimiento de control de una pieza por colorimetría**

30 Prioridad:

**12.09.2014 FR 1402041**

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

**09.04.2019**

73 Titular/es:

**ARIANEGROUP SAS (100.0%)  
Tour Cristal, 7-11 Quai André Citroën  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PERON, MAXIME y  
BETAILLE-FRANCOUAL, MARIE**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 708 323 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

Procedimiento de control de una pieza por colorimetría.

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a unos procedimientos de fabricación y al control de piezas que presentan una capa obtenida por conversión química.

10 Se conoce realizar unos tratamientos de conversión química sobre la superficie de unos sustratos de aluminio. Los revestimientos obtenidos después de este tipo de tratamientos pueden tener un grosor relativamente bajo, inferior a algunos cientos de nanómetros. Estos revestimientos pueden ser relativamente difíciles de detectar mediante las tecnologías habituales debido a su bajo grosor.

15 Por otro lado, el reglamento "Registro, evaluación y autorización de los productos químicos" ("registration, evaluation and authorisation of chemicals", REACH) impone modificar algunos de los procedimientos de conversión química existentes con el fin de evitar la utilización de cromo con un grado de oxidación +VI. Con el fin de adaptarse a este reglamento, se han desarrollado nuevos tratamientos de conversión química a base de cromo con un grado de oxidación +III.

20 Los revestimientos obtenidos tras la utilización de los nuevos procedimientos de conversión química a base de cromo con un grado de oxidación +III pueden ser relativamente poco coloreados y presentar a simple vista un aspecto muy parecido al aspecto del sustrato tratado u otros eventuales revestimientos presentes sobre este último. Este hecho puede hacer que la detección de tales revestimientos de conversión química resulte aún más difícil de realizar. Así, en particular, unas operaciones de retoque por conversión química a partir de cromo con un grado de oxidación +III efectuadas sobre unas piezas tratadas previamente por oxidación anódica o conversión química pueden no ser fácilmente detectables. Esto puede generar por lo tanto una extensión del tiempo de control de la pieza obtenida, incluso un riesgo de potencial deterioro de ésta, si se considera que la pieza necesita la realización de tratamientos suplementarios.

30 Existe, por lo tanto, una necesidad para disponer de un nuevo procedimiento de detección de una capa de conversión química obtenida por tratamiento de un sustrato por un cromo con un grado de oxidación +III.

35 El documento WO-A-2007/134152 describe un procedimiento de fabricación de piezas de aluminio que utiliza una solución de conversión química a base de cromo (III). La presencia de la capa sobre la superficie se verifica por espectroscopia de rayos X.

40 Existe, además, una necesidad para disponer de un nuevo procedimiento de detección de tal capa de conversión química que sea simple y rápida de utilización y que permita un control no destructivo de las piezas.

40 **Objeto y resumen de la invención**

Con este fin, la invención propone, según un primer aspecto, un procedimiento de fabricación y de control de una pieza, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

- 45 a) tratamiento de un sustrato que comprende aluminio mediante un procedimiento de conversión química que utiliza una solución de tratamiento que comprende cromo con un grado de oxidación +III con el fin de obtener una pieza que presenta una capa de conversión química, y
- 50 b) control de la presencia de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) por medición, con la ayuda de un colorímetro, del color de dicha capa de conversión química y comparación de este color medido con un color de referencia.

55 La invención proporciona un método de control simple que permite verificar rápidamente y de manera fiable la buena realización del tratamiento de conversión química en la etapa a). La invención permite así establecer claramente si se ha realizado el tratamiento de conversión química de la etapa a) y evitar por lo tanto las operaciones de tratamiento de la pieza suplementarias y superfluas, lo cual permite acelerar y simplificar el tratamiento de la pieza. La capa de conversión química obtenida en la etapa a) tiene un grosor relativamente bajo, por ejemplo inferior o igual a 500 nm, y la invención permite así disponer de un método simple y rápido que permite detectar la presencia de este revestimiento de bajo grosor.

60 Los procedimientos de conversión química utilizables en la etapa a) son conocidos por el experto en la materia. A título de ejemplo, se pueden citar como soluciones de tratamiento utilizables, las soluciones comerciales siguientes: SurTec® 650, SurTec® 650 V y LANTHANE 613.3.

65 El sustrato tratado en la etapa a) puede comprender una aleación de aluminio, por ejemplo seleccionada de entre

las aleaciones de aluminio 2024, 5086, 7010 y AS7G0,3.

5 En un ejemplo de realización, se puede formar sobre el sustrato antes de la etapa a) un revestimiento inicial de oxidación anódica o de conversión química, y la capa de conversión química obtenida en la etapa a) puede ser adyacente al revestimiento inicial. En particular, el revestimiento inicial puede, después de la etapa a), rodear la totalidad o parte de la capa de conversión química obtenida en la etapa a).

10 Se puede formar el revestimiento inicial mediante cualquier tipo de oxidación anódica o de conversión química. Se puede, por ejemplo, formar por utilización de una conversión química tal como se ha descrito anteriormente o por una oxidación anódica sulfúrica (OAS), una oxidación anódica crómica (OAC), una oxidación anódica sulfotátrica (OAST) o una oxidación anódica sulfo-fosfórica (OASP).

15 En un ejemplo de realización, el tratamiento de conversión química efectuada en la etapa a) puede ser una operación de retoque durante la cual la solución de tratamiento se aplica localmente sobre el sustrato con la ayuda de un aplicador.

El aplicador utilizado en el tratamiento de retoque puede, por ejemplo, ser un pincel que permite impregnar la superficie tratada con la solución de tratamiento.

20 En un ejemplo de realización, el colorímetro puede presentarse en forma de una pieza de mano.

Es ventajoso utilizar un colorímetro portátil con el fin de facilitar el control realizado y mejorar su rapidez de ejecución.

25 El colorímetro puede, por ejemplo, ser un espectrocolorímetro. Se puede utilizar, por ejemplo, el espectrocolorímetro comercializado bajo la referencia CM-700d por la compañía Konica Minolta.

30 En un ejemplo de realización, el color de referencia se puede memorizar antes de la etapa b), en un soporte de almacenamiento de datos.

35 En esta configuración, no es necesario medir el color de referencia en la etapa b), ya que éste ya está en la memoria. Así, esta configuración permite ventajosamente que el colorímetro mida en la etapa b) sólo el color de la capa de conversión química obtenida en la etapa a). Este modo de realización permite, en consecuencia, reducir el número de mediciones de color efectuadas por el colorímetro en la etapa b) y por lo tanto mejorar aún más la rapidez del procedimiento de control utilizado.

40 El soporte de almacenamiento de datos puede estar integrado en el colorímetro. Como variante, el soporte de almacenamiento está integrado en un sistema informático distinto del colorímetro, estando el colorímetro configurado para intercambiar datos con este sistema informático, por ejemplo por medio de una red de intercambio de datos inalámbrica.

45 Como variante, el color de referencia se puede medir mediante el colorímetro en la etapa b). En este caso, el colorímetro efectúa en la etapa b) la medición del color de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) y la medición del color de referencia, comparándose después estos dos colores medidos.

Evidentemente, en la etapa b) se puede controlar sucesivamente una pluralidad de piezas, pudiendo estas piezas haber sido obtenidas o no mediante la realización de una misma etapa a).

50 Los colores medidos o utilizados por el colorímetro en la etapa b) pueden estar definidos en el espacio de color  $L^*a^*b^*$ . En este caso, los colores están definidos por tres componentes, a saber: el componente de claridad  $L^*$ , el componente cromático rojo-verde  $a^*$  y el componente cromático amarillo-azul  $b^*$ . Cuando dos colores están definidos en el espacio  $L^*a^*b^*$ , es posible compararlos en la etapa b) calculando la diferencia colorimétrica  $\Delta E^*_{ab}$

55 entre estos dos colores por aplicación de la fórmula siguiente:  $\Delta E^*_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$ . Por supuesto, no se aparta del marco de la invención cuando los colores están, en la etapa b), definidos en un espacio de color diferente del espacio  $L^*a^*b^*$ .

60 La o las mediciones de colores efectuadas por el colorímetro en la etapa b) se pueden efectuar en reflexión especular incluida (modo de medición "SCI"). Como variante, esta o estas mediciones de colores se pueden efectuar en reflexión especular excluida (modo de medición "SCE").

65 Salvo que se mencione lo contrario, el color de una zona medida por el colorímetro en la etapa b) corresponde a la media aritmética de los colores medidos sobre cinco puntos de dicha zona. Por ejemplo, cuando se define un color de una zona medida en la etapa b) en el espacio  $L^*a^*b^*$ , los componentes  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de cinco puntos de dicha zona se miden en primer lugar, y después estos componentes se promedian sobre los diferentes puntos de medición con el fin de deducir el color de dicha zona.

5 En un ejemplo de realización, el color de referencia puede corresponder al color de una capa de conversión química de referencia formada según la etapa a) (es decir sobre un sustrato de la misma naturaleza química y por el mismo tratamiento de conversión química que en la etapa a)). En este caso, cuando los colores están definidos en el espacio  $L^*a^*b^*$ , se puede considerar que la etapa a) se ha realizado correctamente si se obtiene en la etapa b) una diferencia colorimétrica  $\Delta E^*_{ab}$  inferior o igual a un valor predefinido en función del sustrato y del tratamiento de superficie realizado, por ejemplo inferior o igual a 4, por ejemplo inferior o igual a 3,5.

10 Como variante, el color de referencia puede corresponder al color de una capa de referencia obtenida por realización de un tratamiento diferente del de la etapa a). En este caso, cuando los colores están definidos en el espacio  $L^*a^*b^*$ , se podrá evaluar en la etapa b) si la diferencia colorimétrica  $\Delta E^*_{ab}$  está cerca de un valor predefinido con el fin de determinar si la etapa a) se ha realizado correctamente.

### 15 **Breve descripción de los dibujos**

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción siguiente de modos particulares de realización de la invención, dados a título de ejemplos no limitativos, en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- 20 - la figura 1 representa, de manera muy esquemática y parcial, una vista desde arriba de un ejemplo de pieza obtenida después de la realización de una etapa a) según la invención, y
- la figura 2 representa de manera muy esquemática y parcial una vista desde arriba de otro ejemplo de pieza obtenida después de la realización de una etapa a) según la invención.

### 25 **Ejemplos**

#### 30 **Ejemplo 1: etapa a) efectuada después de la realización de un revestimiento inicial por conversión química**

En este ejemplo, se ha recubierto en primer lugar un sustrato en aleación de aluminio 5086 mediante un revestimiento inicial obtenido por inmersión del sustrato en una solución de tratamiento SurTec® 650.

35 Se ha realizado después una etapa a) según la invención en la que un tratamiento de conversión química de retoque se ha realizado después de la formación del revestimiento inicial. La solución de tratamiento utilizada en esta etapa a) se comercializa bajo la denominación SurTec® 650 y se ha aplicado con una barra.

Se decapó una zona adyacente a la zona tratada por el tratamiento de retoque.

40 La figura 1 representa muy esquemáticamente una vista desde arriba de la pieza 1 así obtenida. En relación con esta figura, el revestimiento inicial se representa mediante el símbolo 2, la zona retocada por conversión química por el símbolo 3, y la zona decapada por el símbolo 4. Como se ha ilustrado, la capa 3 de conversión química obtenida en la etapa a) es adyacente al revestimiento inicial 2, rodeando el revestimiento inicial 2 la capa 3.

45 A simple vista, las zonas retocada 3 y decapada 4 son muy poco distinguibles una de la otra.

Las mediciones de la etapa b) se efectuaron con el colorímetro Konica Minolta CM-700d en modo SCI (Componente especular incluido). Se ha utilizado el referencial de color CIE lab.

50 Como se ha ilustrado en la figura 1, para cada una de las zonas cuyo color se ha medido en la etapa b), los componentes  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se han medido a nivel de cinco puntos de cada una de estas zonas, los resultados obtenidos se promediaron después sobre estos cinco puntos (media aritmética) con el fin de determinar el color de la zona en cuestión. Se ha esquematizado en la figura 1 los puntos de medición A de la zona 3 retocada por conversión química y los puntos de medición B de la zona decapada 4.

55 En un primer tiempo, se ha evaluado el color de una zona de referencia, este color corresponde al color de referencia. La zona de referencia corresponde a una capa de conversión química de referencia formada según la etapa a) del presente ejemplo, es decir en una aleación 5086 y por el mismo tratamiento de conversión química.

60 Se obtiene después del cálculo de una media sobre cinco puntos de medición un color de referencia que presenta los componentes colorimétricos detallados en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

	L*	a*	b*
<b>Color de referencia</b>	84,12	0,09	-2,09

5 En un segundo tiempo, se han medido los colores de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) y de la zona decapada.

10 Se obtiene, después del cálculo de una media sobre cinco puntos de medición para cada una de estas zonas, los resultados detallados en la tabla 2 siguiente. Para cada una de las dos zonas, las diferencias colorimétricas con el color de referencia se proporcionan en la columna  $\Delta E^*ab$ .

Tabla 2

	L*	a*	b*	$\Delta E^*ab$
<b>Zona decapada</b>	88,89	-0,05	0,64	<b>5,50</b>
<b>Capa de conversión química obtenida en la etapa a)</b>	83,69	0,14	-1,56	<b>0,69</b>

15 Se obtiene una diferencia colorimétrica significativa entre el color de la zona decapada y el color de referencia (5,50), lo cual muestra que el método según la invención permite diferenciar dos superficies diferentes de aspecto sin embargo similar a simple vista. Además, la diferencia colorimétrica entre el color de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) y el color de referencia es baja (0,69). Este valor de diferencia colorimétrica permite confirmar que la etapa a) se ha realizado correctamente.

20 **Ejemplo 2: etapa a) efectuada después de la realización de un revestimiento inicial por anodización**

25 En este ejemplo, se ha revestido en primer lugar un sustrato de aleación de aluminio 7010 mediante un revestimiento inicial obtenido por realización de una oxidación anódica crómica que utiliza cromo con un grado de oxidación +VI.

30 Se ha realizado después una etapa a) según la invención en la que se ha realizado un tratamiento de conversión química de retoque después de la formación del revestimiento inicial. La solución de tratamiento utilizada durante esta etapa a) se comercializa bajo la denominación SurTec® 650 y se ha aplicado con una barra.

30 Se ha decapado una zona distinta de la tratada por el tratamiento de retoque.

35 La figura 2 representa muy esquemáticamente una vista desde arriba de la pieza 10 así obtenida. En relación con esta figura, el revestimiento inicial se representa mediante el símbolo 20, la zona retocada por conversión química por el símbolo 30 y la zona decapada por el símbolo 40. Como se ha ilustrado, la capa 30 de conversión química obtenida en la etapa a) es adyacente al revestimiento inicial 20, rodeando el revestimiento inicial 20.

A simple vista, las zonas retocada y decapada son muy poco distinguibles una de la otra.

40 Las mediciones de la etapa b) se han efectuado con el colorímetro Konica Minolta CM-700d en modo SCI (componente especular incluido). Se ha utilizado el referencial de color CIE Lab.

45 Como se ilustra en la figura 2, para cada una de las zonas cuyo color se ha medido en la etapa b), los componentes L\*, a\* y b\* se midieron a nivel de cinco puntos de cada una de estas zonas, los resultados obtenidos se promediaron después sobre estos cinco puntos (media aritmética) con el fin de determinar el color de la zona en cuestión. Se han esquematizado en la figura 2 los puntos de medición A de la zona 30 retocada por conversión química y los puntos de medición B de la zona decapada 40.

50 En un primer tiempo, se ha evaluado el color de una zona de referencia, este color corresponde al color de referencia. La zona de referencia corresponde a una capa de conversión química de referencia formada según la etapa a) del presente ejemplo, es decir sobre una aleación 7010 y por el mismo tratamiento de conversión química.

55 Se obtiene después del cálculo de una media sobre cinco puntos de medición un color de referencia que presenta los componentes colorimétricos detallados en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

	L*	a*	b*
<b>Color de referencia</b>	81,57	0,24	-1,64

En un segundo tiempo, se han medido los colores de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) y de la zona decapada.

- 5 Se obtiene, después del cálculo de una media sobre cinco puntos de medición para cada una de estas zonas, los resultados detallados en la tabla 4 siguiente. Para cada una de las dos zonas, las diferencias colorimétricas con el color de referencia se proporcionan en la columna  $\Delta E^*ab$ .

Tabla 4

10

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b><math>\Delta E^*ab</math></b>
<b>Zona decapada</b>	79	-0,01	0,86	<b>3,74</b>
<b>Capa de conversión química obtenida en la etapa a)</b>	82,50	0,35	-1,28	<b>1,00</b>

15

Se obtiene una diferencia colorimétrica significativa entre el color de la zona decapada y el color de referencia (3,74), lo cual significa que las superficies son diferentes. Además, la diferencia colorimétrica medida entre el color de la capa de conversión química obtenida en la etapa a) y el color de referencia es baja (1,00). Este valor de diferencia colorimétrica permite confirmar que la etapa a) se ha realizado correctamente.

La expresión “que comprende/que contiene/que comprende uno o una” debe comprenderse como “que comprende/que contiene/que comprende por lo menos uno o una”.

20

La expresión “comprendido/a entre...y...” o “que va de...a...” debe comprenderse como incluyendo los límites.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación y de control de una pieza (1; 10), comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:
- 5
- a) tratamiento de un sustrato que comprende aluminio mediante un procedimiento de conversión química que utiliza una solución de tratamiento que comprende cromo con un grado de oxidación +III con el fin de obtener una pieza (1; 10) que presenta una capa de conversión química (3; 30), y
- 10
- b) control de la presencia de la capa (3; 30) de conversión química obtenida en la etapa a) por medición, con la ayuda de un colorímetro, del color de dicha capa de conversión química (3; 30) y comparación de este color medido con un color de referencia.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se forma sobre el sustrato antes de la etapa a) un revestimiento inicial (2; 20) de oxidación anódica o de conversión química, y por que la capa (3; 30) de conversión química obtenida en la etapa a) es adyacente al revestimiento inicial (2; 20).
- 20
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el tratamiento de conversión química efectuado en la etapa a) es una operación de retoque durante la cual se aplica la solución de tratamiento localmente sobre el sustrato con la ayuda de un aplicador.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el colorímetro se presenta en forma de una pieza de mano.

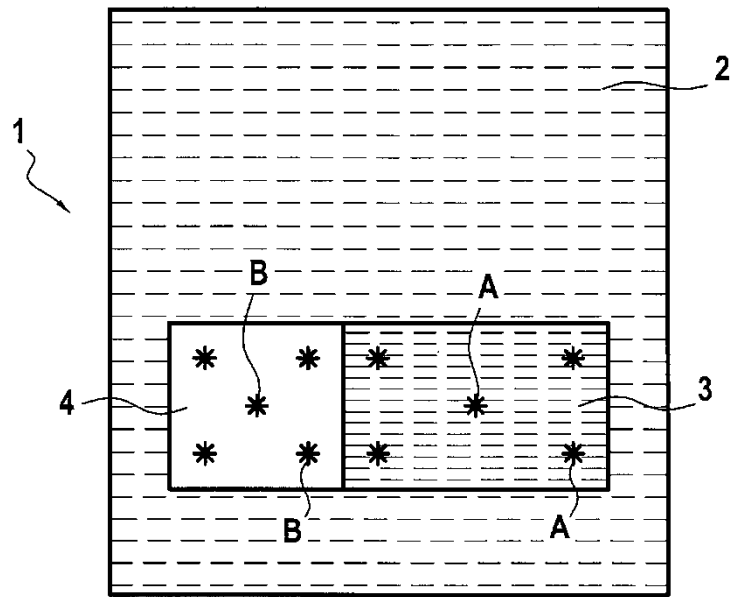


FIG.1

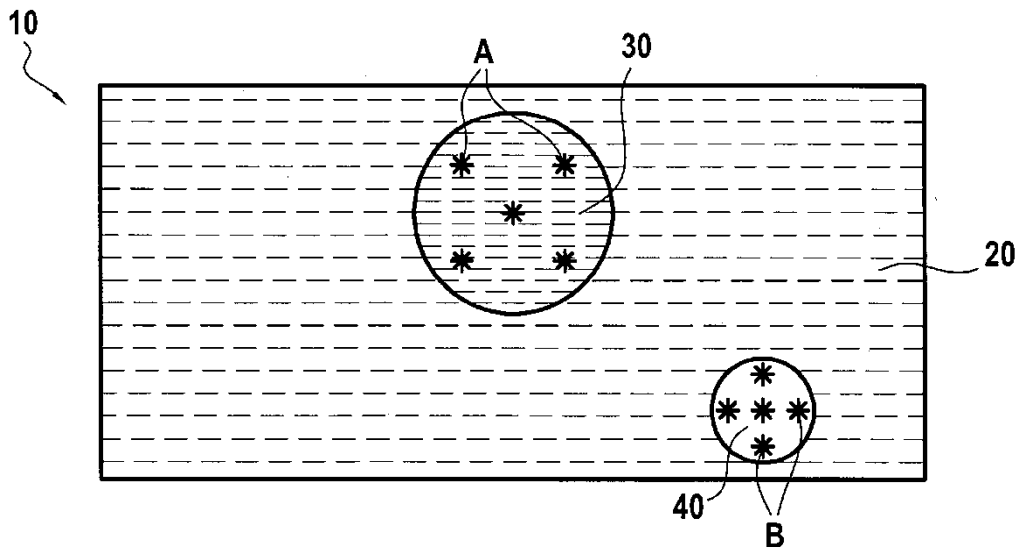


FIG.2