

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 525**

51 Int. Cl.:

C25D 11/18 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

C25D 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2015 PCT/EP2015/073271**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16078826**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015 E 15778287 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3245317**

54 Título: **Tratamiento de aluminio anodizado y aleaciones**

30 Prioridad:

21.11.2014 EP 14194333

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**ASIT AUTOMOTIVE S.R.L. (100.0%)
Via Geneva 31
12100 Cuneo, IT**

72 Inventor/es:

MANGANO, ANTONIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 741 525 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

Tratamiento de aluminio anodizado y aleaciones

5 El aluminio anodizado presenta una baja resistencia a los álcalis y a los ácidos. En sectores tales como la automoción y la construcción existe una necesidad imperiosa de artículos anodizados cuya superficie, a la vez que conserva su aspecto característico, pueda resistir el contacto con soluciones alcalinas fuertes, y posiblemente también con soluciones ácidas fuertes.

10 En la presente solicitud, cuando se habla de aluminio, este también abarca aleaciones de aluminio convencionales.

15 La industria automotriz impuso recientemente para piezas de aluminio anodizado que se utilizan en automóviles ensayos de resistencia a los álcalis que, en la práctica, no puede superarlos el aluminio que se ha anodizado, incluso aunque estas estén "selladas" de forma convencional. Se sabe que los artículos anodizados muestran superficies porosas. Estos poros hicieron que la superficie sea atacada más fácilmente, en particular por soluciones alcalinas o ácidas. Es habitual haber sellado estas superficies porosas para mejorar su resistencia.

20 Los tratamientos para mejorar esta resistencia son, en particular, objeto de normas, tales como las de la Asociación Europea de Anodizadores de Aluminio, que se denominan normas "Qualanod". Pero se ha demostrado que los productos tratados según estas normas, principalmente dirigidos a materiales para la construcción, no superan los ensayos de la industria automotriz. Estos ensayos, que aún no están unificados, presentan en común el mismo objetivo, que es resistir con éxito, después de un primer contacto con ácido, una solución alcalina fuerte cuyo pH ascienda a 13,5.

25 Entre los ensayos estipulados por la industria automotriz se pueden mencionar:

Norma de producción de FIAT 9.57448

30 Volkswagen AG "Anorganische Schutzschicht Auf Aluminiumteilen-Oberflaeschenschutzanforderung TL 182

General Motors GMW 14665 "Anodic Oxidation Coating on Aluminum" (General Motors Material Specification Finish-Worldwide Engineering Standards, enero de 2009)

35 Volvo TR 31804674.

Un ejemplo del contenido de una norma de este tipo aparece en la documentación de FIAT. Los artículos se someten a un ciclo de ensayo que incluye:

40 - Inmersión durante 10 minutos en una solución ácida a pH 1 (solución 0,1 molar de HCl)

- Enjuague con agua corriente y secado con aire comprimido

- Disposición en una estufa durante 1 h \pm 5 minutos a 40 °C \pm 3 °C

45 - Inmersión durante 10 minutos en solución alcalina a pH 13,5 (solución acuosa de 12,7 g/l de NaOH + 4,64 g/l de Na₃PO₄)

- Enjuague con agua corriente y secado con aire comprimido.

50 Al final del ensayo no debe haberse producido ningún cambio estético con respecto al material que no se ha expuesto.

55 Se ha informado de varios intentos en la técnica anterior para cumplir con los requisitos de la industria automotriz. Todos fallan en uno o más criterios, en particular con respecto al aspecto de los productos. Este es el caso en el que se utiliza un recubrimiento electroforético. Puede permitir superar los ensayos de resistencia, pero el recubrimiento es visible y la calidad estética requerida no se satisface en su totalidad. Cuando se usa un sol-gel que incluye silanos, otra forma de tratar de alcanzar la resistencia adecuada, la película de polímero resultante no es incolora y la transparencia puede verse alterada.

60 Teniendo en cuenta las deficiencias de la técnica anterior, existe aún la necesidad de productos de aluminio anodizado mejorados que permitan superar los requisitos muy específicos que se han recordado anteriormente. La presente invención tiene como objetivo resolver este problema. Aunque, en primer lugar, se refiere a productos para la industria automotriz, la invención también se aplica a cualquier tipo de producto anodizado, incluidos los destinados a la construcción o a electrodomésticos.

65 Sorprendentemente, los inventores han demostrado que dicho objetivo podría alcanzarse según la invención, por

medio de tratamientos específicos de estos productos anodizados, perteneciendo parte de estos tratamientos a la técnica anterior. Más concretamente, según la invención, el tratamiento de productos de aluminio anodizado se lleva a cabo tal como se reivindica en la primera reivindicación adjunta.

5 El producto de aluminio anodizado tratado en primer lugar es uno obtenido que no presenta defectos previos; a tal efecto, la anodización debe seguir las mejores prácticas conocidas.

10 La anodización convencional se lleva a cabo en una solución electrolítica que incluye un ácido inorgánico. Entre esos ácidos, el más común es el ácido sulfúrico. Otros ácidos también son de interés, en particular los que son menos susceptibles de disolver la película de óxido anódico creada. Las condiciones de anodización, tales como el voltaje o la temperatura, son bien conocidas por la técnica anterior, que proporciona productos desprovistos de defectos, pero en la que es necesario un control preciso, especialmente cuando se utiliza una solución de ácido sulfúrico. Por ejemplo, una temperatura baja corresponde a una velocidad lenta de formación de la capa de óxido, pero si la temperatura es demasiado elevada, la tasa de disolución aumenta. La temperatura no suele ser superior a 15 24 °C.

Al final de la etapa de anodización, la solución anódica se retira inmediatamente y el producto se lava para evitar una disolución adicional de la película de óxido.

20 El espesor habitual seleccionado debe ser suficiente como para permitir la resistencia necesaria, química y mecánica. Este normalmente es superior a 5 µm, y preferentemente superior a 10 µm. El espesor preferentemente no es superior a 50 µm para evitar la posible formación de defectos tales como grietas.

25 La anodización conduce a la formación de una capa de óxido, que convierte la estructura en un sistema poroso que tiene poca resistencia, en particular a los ácidos o a soluciones alcalinas. Es una práctica común evitar que estos productos químicos corrosivos penetren en la estructura porosa por medio del sellado de los poros. El sellado se realiza habitualmente mediante la hidratación del óxido de aluminio, que se hincha y obstruye los poros. La hidratación puede realizarse por medio de agua caliente o vapor ("sellado en caliente"). Esta se realiza a una temperatura superior a 95 °C. Otra posibilidad denominada "sellado en frío" es comenzar con una etapa de impregnación que incluye la puesta en contacto con una primera solución, por ejemplo de fluoruro de níquel, que se utiliza por sus propiedades para formar complejos insolubles con aluminio y tapar los poros, produciendo un buen sellado. Otras sales metálicas, en particular de cromo, pueden sustituir a las de níquel. En esta impregnación en frío, la temperatura no es superior a 30 °C. La impregnación viene seguida de envejecimiento en un tratamiento con agua caliente. La impregnación también necesita un control cuidadoso, en particular de las concentraciones respectivas de níquel y fluoruro. 35

Independientemente del cuidado que se tome para sellar los poros de la capa de óxido, la resistencia a la corrosión a una solución ácida y alcalina fuerte no es suficiente para cumplir con los niveles requeridos por la industria automotriz. Se necesitan tratamientos adicionales que son objeto de la invención.

40 Según la invención, un primer tratamiento posterior consiste en utilizar una solución de silicatos en la que se sumergen los productos en condiciones que dan como resultado un sellado o recubrimiento adicional con "polímeros de silicatos". A continuación se realiza un segundo tratamiento que incluye el uso de soluciones específicas de silanos que añade otro recubrimiento.

45 El tratamiento con silicatos se ha propuesto en la técnica anterior, y se suponía que los productos tratados presentaban, al menos, una mayor resistencia a la corrosión sin la necesidad de nada más. Aparece un tratamiento de este tipo, por ejemplo, en el documento EP1873278, que contiene condiciones restrictivas con respecto a la relación SiO₂/Na₂O. Pero se supone que este tratamiento no da como resultado productos que puedan resistir una solución cuyo pH sea superior a 12,5. La aplicación de este único tratamiento adicional, incluso aunque los productos muestren una mejor resistencia a un pH elevado, no permite simultáneamente lograr una resistencia a una solución ácida fuerte necesaria para superar los ensayos estipulados por la industria automotriz. 50

Según la invención, este tipo de tratamiento con silicato aún puede mejorarse. En las reivindicaciones subordinadas, la invención proporciona condiciones para llevar a cabo esta etapa, que hacen que el control sea más eficaz y se eviten posibles defectos. 55

60 En primer lugar, antes de comenzar la puesta en contacto con una solución de silicato, los productos tratados deben estar desprovistos de cualquier depósito de polvo en la superficie del material que pueda alterar el aspecto estético final.

65 Los productos se sumergen así en la solución de silicatos. La solución de silicato utilizada es preferentemente una de metal alcalino, sodio, potasio o litio o una mezcla de los mismos. Estos, en particular el sodio y el potasio, se encuentran fácilmente disponibles en el comercio y se utilizan ampliamente en muchos sectores industriales, en particular como agentes espesantes. Las soluciones contienen una cantidad de silicato que depende de la estabilidad. Si se aumenta la concentración, existe un límite por encima del cual la solución se convierte en gel. La

concentración que permite que permanezca estable durante un largo período de tiempo también depende de la naturaleza del silicato, incluida la relación molar SiO₂/M₂O (M representa Na, K o Li). Cuanto mayor sea esta relación, menor será la posible cantidad de silicato para intentar evitar la formación de gel.

- 5 Según la invención, es preferible poseer una relación SiO₂/M₂O relativamente elevada, ya que esta conduce a productos que presentan una mejor resistencia. La relación es de al menos 2,5, y preferentemente de al menos 3.

La solución de silicato se encuentra preferentemente a un pH superior a 5 y preferentemente superior a 6.

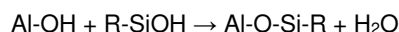
- 10 Para producir el recubrimiento de una forma lo suficientemente rápida, la concentración de la solución será tan alta como lo permita la solubilidad. Esta concentración para el silicato de sodio es preferentemente superior a 1 g/l y preferentemente de 10 a 30 g/l.

- 15 El recubrimiento también depende de la temperatura de la solución. La deposición más rápida de silicatos se obtiene con la temperatura más alta. Para facilitar el control sobre el proceso, la temperatura es preferentemente superior a 40 °C y no supera 95 °C. El mejor intervalo de temperatura según la invención es de 60 a 80 °C.

- 20 El tiempo de procesamiento depende de los parámetros anteriores y generalmente se encuentra entre 5 y 50 minutos.

Entre cada etapa del proceso, los artículos se lavan y se secan a fondo para no alterar la composición de los baños subsiguientes. La etapa siguiente según la invención es un tratamiento con una solución de uno o más silanos o silanoles que son resultado de la hidrólisis de estos silanos.

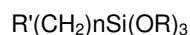
- 25 Los silanos utilizados según la invención son alcoxisilanos que pueden hidrolizarse para dar silanoles que pueden reaccionar con grupos hidroxilo, conduciendo a enlaces covalentes según el mecanismo general conocido:



- 30 La presencia de óxidos de aluminio, parcialmente hidratados por el proceso de sellado, parcialmente complejados por reacción con la solución de silicato, hace que la superficie sea muy susceptible a la reacción con silanoles.

- 35 Los silanoles rara vez están disponibles como tales por el motivo de que, para ser estables, deben encontrarse en soluciones muy diluidas. Por este motivo, a menudo es necesario tener que preparar los silanoles cuando sean necesarios.

Los silanos utilizados según la invención son preferentemente de la fórmula general:



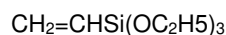
- 40 siendo n como máximo igual a 4

en la que -OR es uno de entre:

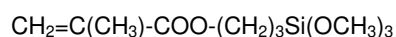
- 45 -OCH₃, -OC₂H₅, -OCOCH₃

y R' es un radical de: vinilo, epoxi, metacrilato, amina primaria, diamina, mercapto. Entre esos silanos, los más preferidos son los de las fórmulas:

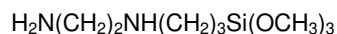
- 50 CH₂=CHSi(OCH₃)₃



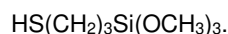
- 55 CH₂CH-CH₂O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃



- 60 H₂N(CH₂)₂Si(OCH₃)₃



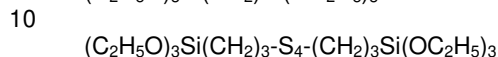
- 65 N₂HCN(O)H(CH₂)₃Si



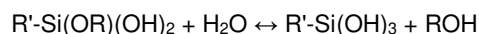
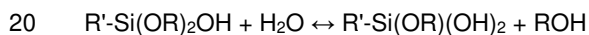
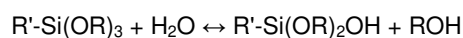
Los silanos que se utilizan también pueden ser bis-silanos de fórmula general:



5 teniendo R, R' y n el mismo significado que se ha indicado anteriormente. Entre los bis-silanos preferidos se encuentran:



15 Como se ha indicado anteriormente, para permitir la reacción con grupos hidroxilo del sustrato, los silanos se hidrolizan primeramente en silanoles siguiendo reacciones típicas:



25 Estas reacciones son en ambos sentidos y, por lo tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia el lado derecho. La reacción con grupos hidroxilo del sustrato compite con la autocondensación de los silanoles produciendo siloxanoles oligoméricos. Para evitar el exceso de esta posible reacción, las soluciones de silanos se diluyen según sea necesario.

30 Preferentemente, la concentración en silanos es inferior al 8% en peso de la solución, y de la forma más preferida inferior al 5% en peso. A estas concentraciones, la hidrólisis tiende a completarse. Para limitar el tiempo de procesamiento, la concentración es preferentemente no inferior al 0,1% en peso.

35 La mayor parte de los organosilanos que son útiles tienen una solubilidad limitada como tales en agua. El uso de una mezcla de agua y alcohol aumenta la solubilidad a la concentración necesaria. La presencia de alcohol también puede regular la hidrólisis de los silanos, y posiblemente facilite el secado final. Dependiendo de los silanos, el contenido de alcohol puede ser de hasta el 15% en peso de la mezcla.

40 La hidrólisis de los silanos necesita tiempo y depende de varios factores, en particular del tipo de organosilanos, el medio de reacción y el pH. La hidrólisis en agua avanza más rápidamente que en una mezcla de agua y disolvente orgánico tal como etanol, y tiende a completarse. Jugar con el pH puede catalizar la hidrólisis y mejorar su velocidad.

La hidrólisis es más rápida con el grupo alcoxi más pequeño de los silanos, por ejemplo la hidrólisis de metoxisilanos es de 6 a 10 veces más rápida que de etoxisilanos de la misma estructura.

45 El tratamiento puede iniciarse cuando la concentración de silanoles sea suficiente; esto corresponde a que la solución se vuelva transparente mostrando una solución verdadera donde antes se tenía principalmente una suspensión.

50 La aplicación en la superficie puede realizarse, por ejemplo, por inmersión o por pulverización. El tiempo de contacto necesario depende, en particular, de la temperatura. Por ejemplo, a una temperatura de 15 a 35 °C, este tiempo de contacto puede ser de 0,5 a 5 minutos.

55 Los silanoles reaccionan con grupos hidroxilo unidos al metal, pero también pueden dar lugar a reacciones de condensación de los propios silanoles para formar películas de silanos. Las anteriores aumentan la adhesión al sustrato cuando los condensados de silanoles promueven la formación de una película cuyo espesor depende de la concentración de las soluciones de silanos. El espesor típico puede ser de hasta 400 nm. La estructura de la película está posiblemente reticulada dependiendo de los silanos específicos utilizados (o mezcla de silanos). La reticulación es normalmente alta con bis-silanos y se obtiene una mejor protección.

60 Cuando termina el periodo de contacto necesario, el artículo de aluminio se seca a una temperatura que puede ser desde la temperatura ambiente hasta 120 °C, preferentemente de 40 a 120 °C. Las reacciones mencionadas anteriormente continúan durante la etapa de secado.

65 El aluminio y las aleaciones de aluminio anodizado según la invención muestran una resistencia específica a la acción corrosiva que es el objeto de los ensayos especificados por la industria automotriz. En particular, tienen una pérdida de peso de como máximo 10 mg/dm² de superficie y preferentemente de como máximo 5 mg/dm², y de la

forma más preferida de como máximo 1 mg/dm² cuando se someten a un ensayo con ácido seguido de un ensayo alcalino según las especificaciones del ensayo de corrosión 9.57448 del grupo Fiat. Esta pérdida de peso se obtiene, en particular, para ensayos de corrosión en los que el ácido tiene un pH de 1 y la solución alcalina tiene un pH de 13,5.

5 La superficie del producto según la invención se ha pulido de forma que, antes de someterlo a estos ensayos de corrosión mencionados anteriormente, muestre un brillo elevado medido con un "medidor de brillo". Su pérdida de brillo después de estos ensayos es inferior al 10% y preferentemente inferior al 5%.

10 La invención se describe adicionalmente en detalle en los ejemplos siguientes.

Las muestras de perfiles de aluminio se preparan antes de la oxidación anódica limpiando las piezas y puliéndolas hasta obtener una rugosidad superficial R_a de 0,6 μm .

15 Se puede preferir el decapado químico o el tratamiento electroquímico de la superficie para conferir otro aspecto, en particular un aspecto grabado a otras muestras.

Antes del tratamiento anódico, las piezas se lavan a fondo con agua corriente.

20 El baño de anodización contiene 200 \pm 10 g/l de ácido sulfúrico. Esta solución se mantiene a aproximadamente 15 °C. La densidad de corriente es de aproximadamente 1,8 A/dm².

25 La anodización se lleva a cabo hasta que la capa de óxido sea de 20 μm . A la densidad de corriente indicada, esto precisa aproximadamente 45 minutos. El artículo anodizado se lava a fondo en agua desionizada para eliminar cualquier solución adherida.

A continuación se realiza un proceso de sellado para cerrar el poro de la capa de óxido. El sellado es del tipo "sellado en frío" que incluye una impregnación con iones níquel.

30 El ejemplo se realiza con Ni²⁺ a 1,2 g/l y iones fluoruro a 0,250 g/l.

La temperatura seleccionada es de 28 °C y el tratamiento se mantiene durante 20 minutos.

35 Para evitar un posible depósito de material en polvo que altere el aspecto de la superficie, la solución se filtra continuamente para eliminar cualquier precipitado.

40 Estos sellados son los tratamientos habituales propuestos por la norma "QUALANOD" publicada por la Asociación Europea de Anodizadores, norma seguida para piezas que están destinadas a ser utilizadas en condiciones menos corrosivas que las que prevalecen en los edificios. Estos no son suficientes para superar con éxito los ensayos requeridos por la industria automotriz, independientemente de la relación de sellado de los poros.

Cuando se completa el sellado y las muestras se lavan y se secan adecuadamente, están listas para el tratamiento con silicato.

45 Según este tratamiento, las muestras anodizadas se sumergen en una solución acuosa de silicato de sodio. La solución se prepara diluyendo a 1 l 10 ml de una solución de silicato de sodio que contiene en peso:

Na₂O: 9%

50 SiO₂: 29%

La relación molar SiO₂/Na₂O es entonces de 3,2.

El pH es de 8,0.

55 El tratamiento de las muestras se realiza por inmersión a una temperatura de 70 °C. El tiempo de inmersión es de 10 minutos.

60 Los diversos parámetros se seleccionan de forma que no se produzca precipitación durante el tratamiento. Además, se lleva a cabo una filtración continua de la solución.

Las muestras se lavan en agua corriente y después en agua desmineralizada y se secan.

65 Se realiza un examen cuidadoso del producto para controlar que no puedan detectarse defectos, tales como manchas o aspecto pulverulento de la superficie.

ES 2 741 525 T3

Las condiciones mencionadas en la tabla 1 para la anodización, el sellado y el tratamiento con silicato son otros posibles ejemplos sustitutos de los indicados anteriormente.

Tabla 1.

5

Incluye diversas condiciones relacionadas con las etapas de: anodización, sellado y tratamiento con silicatos.

	Tratamiento preliminar	Parámetros de anodización	Colorante	Sellado	Tratamiento adicional	Aplicación
A	Pulido químico	H ₂ SO ₄ 200 g/l Al disuelto 7 g/l 20 ± 1 °C 1,5 A/dm ² 45 minutos	Colorante orgánico negro "Black MLW" ¹ 10 g/l 45 °C 10 minutos	Sellado de impregnación Ni ²⁺ 1,2 g/l F ⁻ 0,250 g/l 28 °C 20 minutos	Sol. de silicato de sodio (vidrio soluble) 10 ml/l 70 °C 20 min	Automotriz
B	Pulido químico	H ₂ SO ₄ 200 g/l Al disuelto 7 g/l 20 ± 1 °C 1,5 A/dm ² 45 minutos	Ninguno	Sellado a temperatura media. Especialidad comercial ²	Sol. de silicato de sodio (vidrio soluble) 10 ml/l 70 °C 20 min	Automotriz
C		H ₂ SO ₄ 200 g/l Al disuelto 7 g/l 20 ± 1 °C 1,5 A/dm ² 45 minutos	Ninguno	Sellado en caliente. Especialidad comercial ³	Sol. de silicato de sodio (vidrio soluble) 10 ml/l 70 °C 20 min	Arquitectónica
D		H ₂ SO ₄ 200 g/l Al disuelto 7 g/l 20 ± 1 °C 1,5 A/dm ² 45 minutos	Electrocolorante SnSO ₄ 16 g/l H ₂ SO ₄ 20 g/l Aditivos ⁴ 10 g/l 10 minutos	Sellado en caliente. Especialidad comercial ³	Sol. de silicato de sodio (vidrio soluble) 10 ml/l 70 °C 20 min	Arquitectónica
E	Pulido químico	H ₂ SO ₄ 150 g/l Al disuelto 7 g/l 15 ± 1 °C 2,5 A/dm ² 20 minutos	"Black MLW" orgánico 10 g/l 45 °C 20 minutos	Ni ²⁺ 1,2 g/l F ⁻ 0,250g/l 28 °C 20 minutos	Sol. de silicato de sodio (vidrio soluble) 10 ml/l 70 °C 20 min	Automotriz

1 - Black MLW de Clariant.

10

2 - Las especialidades químicas de sellado a temperatura media disponibles en el mercado se basan en una solución de aproximadamente 10 g/acetato de níquel y 0,2-05 g/l de un tensioactivo que actúa como un "inhibidor de la eflorescencia" (es decir, evita la formación de polvo en la superficie de la capa anódica). Temperatura 85-90 °C, tiempo de inmersión 1 minuto/μm (es decir, 20 min)

15

3 - Las especialidades químicas de sellado en caliente disponibles en el mercado contienen esencialmente una mezcla de tensioactivo utilizada a una concentración de 1-2 ml/l que actúa como un "inhibidor de la eflorescencia" (es decir, evita la formación de polvo en la superficie de la capa anódica). Temperatura > 95 °C, tiempo de inmersión 2 minutos/micrómetro (es decir, 40 min)

20

4 - Aditivos conocidos para estabilizar la solución de iones estaño, que dificultan su oxidación y/o su precipitación.

ES 2 741 525 T3

5 Para continuar con las muestras que se han anodizado, sellado y tratado con soluciones de silicatos, estas se someten a un tratamiento con silano. En este caso, la composición de silanos seleccionada es la que comercializa la empresa CHEMETAL con la denominación "OXILAN MM 0706". La solución contiene el 3% en peso de esta composición de silanos en agua con adición de etanol (5% en peso).

Las muestras se sumergen en la solución a temperatura ambiente durante 2 minutos. A continuación, las muestras se retiran del tanque y, sin lavar, se secan directamente en un flujo de aire caliente a 60 °C durante 20 minutos.

10 Estas muestras se someten después a ensayo según las especificaciones recordadas anteriormente. Como resultado, se encuentra que la pérdida de peso medida en cada etapa de la preparación es:

- muestras anodizadas antes de otro tratamiento	692 mg/dm ²
- después del sellado	97,2 mg/dm ²
- después del tratamiento con silicato	11,5 mg:dm ²
- después del tratamiento con silano	0,7 mg/m ²

15 El producto producido según la invención se analizó en cada etapa de la preparación. Esto permite confirmar que el producto en sí mismo puede ser objeto de identificación sin tener que recurrir al proceso para hacerlo. Una posible investigación incluye una espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS). Este procedimiento permite la identificación de los elementos que penetran en la capa superficial del producto. El procedimiento permite el análisis de capas muy finas (de aproximadamente 20-30 Å) evitando una posible confusión con los elementos de las capas subyacentes. Sin embargo, cuando las capas consideradas muestran espesores promedio que son inferiores a estas cifras, y/o la rugosidad de la superficie es notable, parte de las mediciones pueden indicar una cantidad limitada de elementos de las capas subyacentes.

Los resultados se incluyen en la tabla siguiente.

	C	N	O	Al	S	Si	Ni	F
1 Anodizado	52,5	5,55	33,97	6,44	1,3			
2 Sellado	49,7	0,57	32,85	6,83	0,98		5,41	3,5
3 Silicato	59,5	0,45	28,26	1,44	0,83	6,13	1,99	0,27
4 Silano	79,9	2,04	13,98			3,77		

25 Es significativo que cada análisis sea distinto según la etapa de la preparación. Esto confirma que el procedimiento permite definitivamente el análisis de cada capa superior, independientemente de las capas dispuestas por debajo. Este es el caso, en particular, de la capa superior de silano (4) que incluye nitrógeno (el silano inicial es un amino-silano). También contiene una cantidad de carbono que supera claramente la cantidad de las capas anteriores, ya que el silano contiene partes orgánicas. La parte anodizada (1) incluye carbono y nitrógeno correspondientes a la parte de recubrimiento negro. El sellado en (2) destaca en particular por la presencia de Ni y F. Estos elementos también aparecen, pero definitivamente a una concentración inferior, en el producto en la etapa de tratamiento de silicato (3) evidenciando que la capa de silicato es fina y que posiblemente interviene sellando adicionalmente los poros. Esta capa también indica que el contenido de Al es inferior que en las subcapas (2).

35 En la tabla 2 siguiente se proponen otras series de condiciones para el tratamiento con silicato descrito anteriormente. Estas solo se proporcionan como ejemplos, pudiendo posiblemente utilizar otras muchas según la invención, en particular por medio de diversas mezclas de silanos.

40 Tabla 2

Nº		Preparación de compuesto	Parámetros operativos de la solución
1	A	bis[trietoxisilil]etano (BTSE) añadido directamente y mezclado	BTSE 30 g/l, etanol 50 ml/l 24 °C 4 minutos

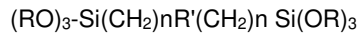
ES 2 741 525 T3

Nº		Preparación de compuesto	Parámetros operativos de la solución	
2	A	γ-aminopropil-trimetoxisilano (AMPTS) añadido directamente y mezclado	AMPTS 30 g/l etanol 70 ml/l 24 °C 4 minutos	
3	D	bis[triethoxisililpropil]-tetrasulfano(bis-sulfosilano) añadido directamente y mezclado	...bis-sulfosilano 30 g/l etanol 70 ml/l 24 °C 4 minutos	
4	E	Composición 4: 3 partes de γ-aminotriethoxisilano (en agua) 1 parte de vinil-triethoxisilano 24 °C mezclado de 1 hora	Composición 4 50 g/l etanol 50 ml/l 24 °C 4 minutos	
5	B	Composición 5: 5 partes de "Dynasytan HS 2776" 1 parte de "Dynasytan D-VTEO" 24 °C mezclado de 1 hora	Composición 5 50 g/l	de Degussa-Evonik
6	C	"Dynasytan HS 2627"	"Dynasyl HS 2627" 30 g/l etanol 50 ml/l 24 °C 4 minutos	de Degussa-Evonik
7	A	"Oxsilan MM 0706"	"Oxsilan MM 0706" etanol 50 ml/l 24 °C 4 minutos	de Chemetall

Los silanos de 4-7 anteriores se comercializan prehidrolizados y, por lo tanto, son directamente solubles en agua.

REIVINDICACIONES

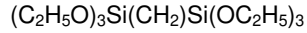
- 5 1. Tratamiento químico aplicado a productos fabricados de aluminio o aleaciones de aluminio, que se han sometido en primer lugar a oxidación anódica y sellado de poros según técnicas anteriores conocidas, que comprende dos etapas adicionales:
- un tratamiento con una solución de silicato alcalino;
 - un tratamiento con soluciones de silanos.
- 10 2. Tratamiento según la reivindicación 1, en el que el espesor de la capa de óxido anódico es no inferior a 5 µm.
3. Tratamiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento en solución alcalina se lleva a cabo en una solución acuosa estable que contiene uno o más silicatos de sodio, potasio o litio, o mezclas de los mismos.
- 15 4. Tratamiento según la reivindicación 3, en el que la relación molar de SiO₂/M₂O, en la que M representa cualquiera de Na, K o Li, es tal que la solución se encuentra a un pH superior a 6, preferentemente superior a 8.
- 20 5. Tratamiento según la reivindicación 4, en el que el silicato alcalino es silicato de sodio, siendo la relación molar SiO₂/Na₂O de al menos 3.
6. Tratamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución contiene desde 1,0 g/l, hasta el límite de solubilidad, preferentemente de 10 a 30 g/l, de silicato alcalino.
- 25 7. Tratamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento con silicato alcalino se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 95 °C, preferentemente de 60 a 80 °C.
8. Tratamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto se mantiene en la solución de silicato alcalino de 5 a 50 minutos.
- 30 9. Tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto se trata en una solución acuosa o acuosa-alcohólica de un silano o una mezcla de silanos.
- 35 10. Tratamiento según la reivindicación 9, en el que los silanos son mono-silanos de la fórmula general:
- $$R'(CH_2)_nSi(OR)_3$$
- siendo n como máximo igual a 4
- 40 en la que -OR es uno de entre:
- OCH₃, -OC₂H₅, -OCOCH₃
- y R' es un radical de: vinilo, epoxi, metacrilato, amina primaria, diamina, mercapto.
- 45 11. Tratamiento según la reivindicación 10 en el que los silanos son uno o varios de entre:
- $$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$$
- 50 $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$
- $$CH_2CH-CH_2O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$$
- \O/
- 55 $CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
- $$H_2N(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$$
- 60 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
- $$N_2HCN(O)H(CH_2)_3Si$$
- 65 $HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$.
12. Tratamiento según la reivindicación 9, en el que los silanos son bis-silanos de la fórmula general:



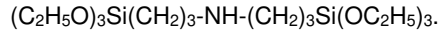
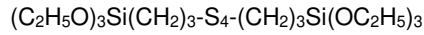
en la que R, R' y n tienen el mismo significado que en la reivindicación 10.

5

13. Tratamiento según la reivindicación 12, en el que los bis-silanos son uno de entre:



10



15

14. Tratamiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la solución contiene del 0,1 al 5% en peso de silanos.

15. Tratamiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la solución contiene del 0,1 al 15% en peso de un alcohol alifático.

20

16. Tratamiento según una de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el tiempo de contacto con la solución es de 0,5 a 5 minutos, y la temperatura de 15 a 35 °C.

17. Tratamiento según una de las reivindicaciones 9 a 16, en el que el producto se seca a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 120 °C.

25

18. Producto de aluminio o aleación de aluminio anodizado, cuya superficie se ha sellado y se ha tratado adicionalmente en soluciones de silicatos, y soluciones de silanos, según el tratamiento químico de una de las reivindicaciones 1 a 17, que presenta una pérdida de peso de como máximo 10 mg/dm² de superficie, y preferentemente de como máximo 5 mg/dm² cuando se somete a un ensayo con ácido seguido de un ensayo alcalino según las especificaciones del ensayo de corrosión.

30

19. Producto según la reivindicación 18, en el que el ácido tiene un pH de 1 y la solución alcalina tiene un pH de 13,5.

35

20. Producto según la reivindicación 18 o 19, cuya superficie se pule antes del tratamiento completo, incluida la oxidación anódica, de forma que su pérdida de brillo cuando se somete al ensayo de corrosión de la reivindicación 19 o 20 sea inferior al 10% y preferentemente inferior al 5%.