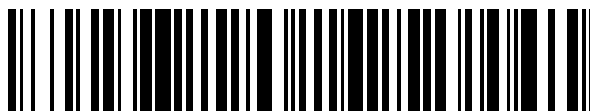


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 024**

51 Int. Cl.:

C23F 1/20 (2006.01)

C23F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2010** **PCT/US2010/062125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011** **WO11090692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2010** **E 10844244 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 2519660**

54 Título: **Proceso de pretratamiento para aluminio y limpiador de alto grabado utilizado en el mismo**

30 Prioridad:

28.12.2009 US 290279 P

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

21.05.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

KAPIC, EDIS;

SIENKOWSKI, MICHAEL;

GOODREAU, BRUCE, H. y

CORNEN, SOPHIE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 762 024 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

Proceso de pretratamiento para aluminio y limpiador de alto grabado utilizado en el mismo

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona en general con la limpieza de sustratos con base en aluminio antes de la aplicación de un pretratamiento anticorrosión y más particularmente con un método de limpieza que produce una alta rata de grabado del sustrato con base en aluminio que conduce a un rendimiento de corrosión mejorado de un recubrimiento de pretratamiento anticorrosión aplicado posteriormente.

Antecedentes de la invención

Un recubrimiento de pretratamiento anticorrosión se aplica a menudo a sustratos metálicos, especialmente si el sustrato se expondrá a los elementos en uso, antes de la aplicación de recubrimientos decorativos o protectores exteriores. Estos recubrimientos de pretratamiento están diseñados para minimizar la corrosión del sustrato metálico, siempre y cuando el sustrato esté expuesto a la humedad y al oxígeno. Un sustrato metálico común comprende aluminio o aleaciones de aluminio. Estos sustratos encuentran un uso particular en la industria automotriz, la industria aeroespacial y otras en las que se requiere un sustrato de metal ligero y fuerte. Estos sustratos típicamente se tratan inicialmente con un limpiador alcalino para eliminar el aceite y otros desechos de la superficie antes de la aplicación de una capa de pretratamiento resistente a la corrosión. Dichos limpiadores alcalinos incluyen Parco® Cleaner 1533 disponible de Henkel Adhesive Technologies. Los pretratamientos anticorrosión típicos utilizados después del paso de limpieza incluyen tratamientos con base en fosfato de zinc tal como los sistemas Bonderite® o los sistemas TecTalis® con base en óxido de circonio. Ambos están disponibles en Henkel Adhesive Technologies. La clave para la aplicación de estos pretratamientos es la limpieza adecuada de los sustratos con los limpiadores alcalinos. En un proceso automotriz típico, el sustrato se limpia inicialmente con un limpiador alcalino, se enjuaga con agua, se trata con un recubrimiento de pretratamiento, se enjuaga nuevamente con agua y luego se recubre en orden con un electrorecubrimiento, una imprimación, una capa de pintura base y un recubrimiento limpio.

El aluminio y sus aleaciones son particularmente susceptibles a la corrosión de tipo filiforme. La corrosión filiforme aparece como pequeñas formaciones en forma de hilo bajo recubrimientos orgánicos sobre sustratos de aluminio. La iniciación generalmente es por un rasguño o defecto en el recubrimiento. El filamento de corrosión se propaga por una reacción de debilitamiento anódico. La superficie de aluminio en la parte delantera del filamento está corroída, lo que hace que el recubrimiento se desprenda del sustrato y sea empujado hacia arriba por los productos de corrosión que se forman en el filamento. Típicamente, la corrosión ocurre a niveles de humedad de 40 a 90% y siguen una direccionalidad preexistente. Se ha observado en el pasado que la formación de corrosión filiforme es especialmente evidente en las aleaciones de aluminio que tienen niveles de cobre de 0.5% en peso o más. Los sustratos de aluminio también son más susceptibles si experimentan estrés mecánico durante el proceso de producción, tal como las operaciones de lijado. Aunque se han hecho intentos para reducir la corrosión filiforme, no han tenido éxito completo y existe la necesidad de mejorar la resistencia a la corrosión filiforme, particularmente en recubrimientos con base en circonio y en recubrimientos en general sobre aleaciones de aluminio con niveles de cobre mayores o iguales a 0.5 % en peso

Es deseable mejorar la resistencia a la corrosión proporcionada a los sustratos de aleación de aluminio mediante pretratamientos anticorrosión estándar tales como pretratamientos con base en fosfato de zinc o circonio. Es deseable proporcionar esta mejora de una manera que requiera cambios mínimos en los procesos existentes y de una manera rentable. Preferiblemente, el limpiador también mejorará la protección contra la corrosión de sustratos de aleación de aluminio tensionados mecánicamente. Finalmente, el limpiador será preferiblemente aplicable a una variedad de sustratos de aleación de aluminio pretratados.

El documento WO 03/078691 A2 divulga un método para limpiar un sustrato de aleación de aluminio con una composición de limpieza alcalina potencialmente libre de silicatos que tiene un pH de 11,75 a 12,15 que comprende sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético (sal de EDTA Na) y una cierta cantidad de NaOH

55 Resumen

Esta invención proporciona un método para limpiar un sustrato de aleación de aluminio como se describe en la Reivindicación 1 que mejora la protección contra la corrosión proporcionada por un posterior recubrimiento de pretratamiento anticorrosión aplicado al sustrato. El limpiador utilizado de acuerdo con la presente invención está diseñado para tener una alta rata de grabado sobre sustratos de aleación de aluminio. Esto se logra al proporcionar un limpiador que tiene un pH más alto de 11.0 a 13.5, niveles de silicato muy reducidos de 0 a 250 partes por millón (ppm) e incluye 50 a 500 ppm de al menos un agente quelante para mejorar la eliminación de elementos de aleación residuales liberados durante el proceso de limpieza. Los agentes quelantes deben usarse solos o en cualquier combinación e incluyen: ácido etilendiamino tetraacético o sus sales (EDTA); ácido nitrilo triacético o sus sales (NTA); ácido dietileno triamino pentaacético o sus sales (DTPA); ácido iminodisuccínico o sus sales; ácido S,S'-etilendiaminedisuccínico o sus sales (EDDS); ácido tartárico o sus sales. Los sustratos limpiados con el limpiador de

la presente invención muestran una resistencia a la corrosión mejorada en comparación con los sustratos limpiados con los limpiadores estándar de bajo grabado que tienen un pH más bajo, niveles de silicato mucho más altos y ninguno de los agentes quelantes anteriores. Los limpiadores típicos incluyen fosfatos y gluconatos para ablandar el agua al reaccionar con iones de Mg y Ca en el agua. En el método de esta invención, el limpiador utilizado no requiere ningún cambio en el procesamiento existente para sustratos de aleación de aluminio y puede sustituirse fácilmente por los limpiadores existentes. El limpiador usado en un método de la presente invención se usa para producir un grabado objetivo de 0.5 a 4.0 gramos/metro², preferiblemente de 0.5 a 3.0 gramos/metro² sobre sustratos de aleación de aluminio. El limpiador usado en un método de la presente invención tiene un nivel de silicato en el baño de limpieza o aspersión de 0 a 250 partes por millón (ppm), que es mucho más bajo que el nivel de limpiador típico para silicato de 650 ppm en adelante. El pH del limpiador usado en un método de esta invención es de 11.0 a 13.5, preferiblemente de 11.0 a 12.5. El limpiador usado en un método de la presente invención incluye preferiblemente como agente quelante al menos EDTA o sus sales y puede incluir cualquier combinación de los otros agentes quelantes discutidos anteriormente tales como NTA o sus sales, DTPA o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, EDDS o sus sales, o ácido tartárico o sus sales. Estos agentes quelantes están presentes en niveles de 50 a 500 ppm y evitan que los elementos de aleación, tal como el cobre, liberados durante el proceso de limpieza se vuelvan a depositar libremente en el sustrato. Tal depósito puede conducir a una disminución de la resistencia a la corrosión de los pretratamientos y capas de recubrimientos aplicados posteriormente.

En la presente invención, el limpiador usado en el método de limpieza de un sustrato de aleación de aluminio comprende: 0 a 250 ppm de silicato; 50 a 500 ppm de al menos un quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o sus sales, ácido nitrilo triacético (NTA) o sus sales, ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA) o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, ácido S, S'-etilendiaminedisuccínico (EDDS) o sus sales, ácido tartárico o sus sales, y cualquier mezcla de los mismos; y el limpiador tiene un pH de 11.0 a 13.5 y proporciona una capacidad de grabado de 0.5 a 4.0 gramos por metro cuadrado de un sustrato de aleación de aluminio.

En el contexto de la presente invención, se proporciona un limpiador concentrado para sustratos de aleación de aluminio que comprende: un limpiador concentrado que cuando se mezcla con agua a un nivel de 6 a 27 gramos de limpiador concentrado por litro de agua produce un limpiador que tiene un pH de 11.0 a 13.5 y que comprende: 100 a 1235 ppm de sodio; 880 a 3950 ppm de potasio; 510 a 1790 ppm de hidróxido; 50 a 500 ppm de al menos un quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) o sus sales, ácido nitrilo triacético (NTA) o sus sales, ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA) o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, ácido S, S'-etilendiaminedisuccínico (EDDS) o sus sales, ácido tartárico o sus sales, y cualquier mezcla de los mismos; 0 a 775 ppm de al menos un fosfato; 0 a 270 ppm de tartrato; 0 a 250 ppm de silicato; 0 a 180 ppm de gluconato; y de 0 a 340 ppm de nitrato. El al menos un fosfato puede comprender un tripolifosfato, un trimetafosfato, un ortofosfato, un pirofosfato, un tetrafosfato o una mezcla de los mismos.

Sin embargo, la presente invención es un método para limpiar un sustrato de aleación de aluminio que tiene niveles de cobre mayores o iguales a 0.5% en peso que comprende los pasos de: proporcionar un limpiador que comprende 0 a 250 ppm de silicato, 50 a 500 ppm de al menos un quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) o sus sales, ácido nitrilo triacético (NTA) o sus sales, ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA) o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, ácido S, S'-etilendiaminedisuccínico (EDDS) o sus sales, ácido tartárico o sus sales, y cualquier mezcla de los mismos, donde el limpiador tiene un pH de 11.0 a 13.5; y exponer un sustrato que comprende una aleación de aluminio al limpiador durante un período de tiempo suficiente para grabar de 0.5 a 4.0 gramos por metro cuadrado de aluminio del sustrato; enjuagar dicho sustrato con agua; y aplicar a dicho sustrato enjuagado un pretratamiento anticorrosión. En el método, el limpiador puede comprender además proporcionar un limpiador que comprende: 100 a 1235 ppm de sodio, 880 a 3950 ppm de potasio, 510 a 1790 ppm de hidróxido, 0 a 775 ppm de al menos un fosfato, 0 a 270 ppm de tartrato y de 0 a 340 ppm de nitrato. El método también puede incluir una realización en la que el al menos un fosfato comprende un tripolifosfato, un trimetafosfato, un ortofosfato, un pirofosfato, un tetrafosfato o una mezcla de los mismos. El método también puede incluir exponer el sustrato al limpiador a una temperatura de 43.3 a 60.0°C (110 a 140 ° F). El método de exposición puede comprender al menos uno de asperjar el limpiador sobre el sustrato, sumergir el sustrato en un baño del limpiador, o una mezcla de los mismos. En otra realización, el método comprende asperjar primero el limpiador sobre el sustrato seguido de inmersión del sustrato en un baño del limpiador. El paso de aspersión puede comprender asperjar el limpiador sobre el sustrato durante un período de tiempo de al menos 60 segundos. La inmersión puede comprender sumergir el sustrato en el limpiador durante un período de tiempo de al menos 120 segundos. Después de la exposición al limpiador y el grabado, el sustrato se enjuaga con agua. El método incluye el paso adicional de aplicar un tratamiento previo anticorrosión al sustrato enjuagado.

Estas y otras características y ventajas de esta invención serán más evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada de una realización preferida. Además, a lo largo de esta descripción, a menos que se indique expresamente lo contrario: el porcentaje, "partes de" y los valores de la relación son en peso; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un propósito dado en relación con la invención implica que las mezclas de dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento

de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de la generación in situ por reacciones químicas especificadas en la descripción, y no necesariamente excluye otras interacciones químicas entre los componentes de una mezcla una vez mezclada; la especificación de materiales en forma iónica implica además la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición como un todo (cualquier contraión así implícitamente especificado debería seleccionarse preferiblemente entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, tales contraiones pueden seleccionarse libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de manera adversa a los objetos de la invención).

Descripción detallada

La presente invención está dirigida a un método de limpieza de un sustrato de aleación de aluminio que está diseñado para grabar el sustrato de aleación de aluminio como un primer paso antes de cualquier tratamiento previo anticorrosión u otro proceso de recubrimiento. La limpieza alcalina no solo elimina los desechos de la superficie, sino que también mejora la resistencia a la corrosión de los pretratamientos aplicados posteriormente diseñados para prevenir la corrosión. El limpiador aplicado en el método de esta invención se usa para sustratos de aleación de aluminio que tienen niveles de cobre de 0.5% en peso y superiores.

Las soluciones limpiadoras actuales se componen de componentes para lograr un pH alcalino, proporcionan altos niveles de silicato y muchas veces no tienen agentes quelantes como los descritos en la presente invención. Por lo general, se aplican asperjando sobre el sustrato seguido de una inmersión en un baño más limpio con agitación. Como se discutió anteriormente, un proceso típico para producir un sustrato de aluminio recubierto terminado incluirá los siguientes pasos en orden: aplicación de una solución más limpia; enjuague con agua tibia; aplicación de un recubrimiento de pretratamiento anticorrosión; enjuague con agua desionizada; secado al aire comprimido del sustrato; aplicación de una capa inicial por electrodeposición generalmente con cocción; aplicación de una capa de imprimación; aplicación de una capa de recubrimiento base; y finalmente la aplicación de una capa de recubrimiento transparente.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la modificación de la composición limpiadora alcalina estándar puede conducir a una mayor resistencia a la corrosión de sustratos de aleación de aluminio que posteriormente se recubren con un pretratamiento anticorrosión y se pintan según los estándares de la industria. Las modificaciones están diseñadas para crear un limpiador de alto grabado e incluyen los siguientes cambios: reducción de los niveles de silicato; aumento del pH a 11.0 o más alto; y la adición de al menos un quelante que comprende EDTA o sus sales y puede incluir cualquier combinación de los otros agentes quelantes discutidos anteriormente, como NTA o sus sales, DTPA o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, EDDS o sus sales, o ácido tartárico o sus sales.

El limpiador usado en la presente invención tiene niveles muy reducidos de silicato de 0 a 250 ppm, mientras que un limpiador estándar tiene 650 ppm o más. Preferiblemente, el nivel de silicato en ppm del limpiador a niveles de uso varía hacia arriba desde, en orden creciente de preferencia, 25, 50, 75, 100, 125 y varía hacia abajo desde, en orden creciente de preferencia desde 225, 200, 175, 150, 125. El limpiador usado en la presente invención incluye de 50 a 500 ppm de al menos un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en EDTA o sus sales, NTA o sus sales, DTPA o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, EDDS o sus sales, ácido tartárico o sus sales, o cualquier combinación de los mismos. Los limpiadores estándar para sustratos de aluminio o aleaciones de aluminio no incluyen ninguno de estos agentes quelantes. Preferiblemente, el nivel de cualquier agente quelante en ppm del limpiador en los niveles de uso varía hacia arriba, en orden creciente de preferencia, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 y varía hacia abajo desde, en orden de preferencia creciente, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275. El pH del limpiador de la presente invención varía de 11.0 a 13.5 siempre que no sea tan alcalino como para desestabilizar el limpiador o causar un grabado excesivo del sustrato. Preferiblemente, el pH es de 11.0 a 12.5.

Otros componentes que pueden incluirse en el limpiador usado en la presente invención incluyen 0 a 1235 ppm de sodio, 0 a 3950 ppm de potasio, 510 a 1790 ppm de hidróxido, 0 a 775 de al menos un fosfato, 0 a 270 ppm de tartrato, 0 a 340 ppm de nitrato y 0 a 180 ppm de gluconato. El fosfato puede provenir de cualquier combinación de tripolifosfato, trimetafosfato, ortofosfatos, pirofosfatos y tetrafosfatos.

El limpiador de la presente invención se puede aplicar a sustratos de aleación de aluminio de cualquier manera, incluyendo como aplicación por aspersión, como un baño de inmersión o como una combinación de un aspersión y baño de inmersión. En el proceso habitual, el limpiador se aplica durante un primer período de tiempo como una aspersión seguida de la aplicación a través de un baño de inmersión durante un segundo período de tiempo. Los períodos de tiempo habituales para una aplicación por aspersión varían de 30 a 120 segundos y el tiempo para un baño de inmersión varía de 60 segundos a 120 segundos. La aplicación por aspersión y/o baño de inmersión es preferiblemente a una temperatura de 43.3 a 60.0°C (110 a 140°F). Los tiempos y temperaturas de las aplicaciones del limpiador se seleccionan para proporcionar una cantidad de grabado en la aleación de aluminio de 0.5 a 4.0 gramos por metro cuadrado. La rata de grabado varía hacia arriba en gramos por metro cuadrado, en orden de preferencia creciente, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 2.25 y varía hacia abajo desde, en orden de preferencia creciente 4.0, 3.75, 3.50, 3.25, 3.0, 2.75, 2.5, 2.25. Los sustratos de aleación de aluminio pueden tratarse

previamente antes del paso de limpieza en una variedad de formas típicas que incluyen enjuagado con ácido, laminado y tratado con calor, grabado con ácido, grabado alcalino o tratado con Ti y Zr. El limpiador también se puede utilizar en sustratos tensionados mecánicamente. El limpiador se puede usar en aleaciones de aluminio que tengan un amplio intervalo de concentraciones de cobre sin perder su efectividad. Además, el limpiador se puede usar incluso después del envejecimiento, que ocurre después de un uso repetido. Con el uso repetido, los limpiadores recogen aceites y otros materiales introducidos en los sustratos. El limpiador usado en la presente invención no se ve afectado por el envejecimiento simulado al agregar un aceite de sustrato típico a la composición de limpieza. El limpiador usado en la presente invención mejora la resistencia a la corrosión proporcionada por una amplia variedad de pretratamientos anticorrosión. Esto se evidencia por una gran reducción en la formación de corrosión filiforme en sustratos que son tratados con el limpiador seguido de un tratamiento previo anticorrosión y luego sometidos a una variedad de protocolos de prueba de corrosión. La efectividad del limpiador para mejorar la resistencia a la corrosión se incrementa al reducir los niveles de silicato, aumentar el pH y que incluye al menos uno de los agentes quelantes discutidos anteriormente. El limpiador se puede proporcionar con una concentración lista para el uso o como un concentrado que se diluye con agua antes de su uso.

La rata de grabado objetivo de los sustratos es preferiblemente de 0.5 a 3.0 gramos por metro cuadrado, preferiblemente después de un tiempo de exposición de 60 segundos o más. Los tiempos de exposición reales pueden variar dependiendo de la temperatura de exposición, el sustrato y la composición del limpiador. También, como se ve en la Tabla 9, las ratas de grabado pueden ser tan altas como aproximadamente 4.0 gramos por metro cuadrado y aún así producir corrosión filiforme reducida. Los agentes quelantes opcionales incluyen cualquier combinación con EDTA o sus sales de otros agentes quelantes discutidos anteriormente, tales como NTA o sus sales, DTPA o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, EDDS o sus sales, o ácido tartárico o sus sales usadas a niveles de 50 a 500 ppm en el limpiador.

En la Tabla 1 a continuación, se presentan dos fórmulas de trabajo para los limpiadores utilizados en la presente invención y se etiquetan como limpiador 1 y limpiador 2. El limpiador 1 puede usarse en concentraciones de 8 a 27 gramos/litro, mientras que el limpiador 2 puede usarse a niveles de 6 a 20 gramos/litro. Cuando se usa en estos niveles, los intervalos de componentes y condiciones varían como se muestra en la TABLA 2 a continuación. Se pueden usar otros fosfatos de potasio o sodio en lugar de los enumerados e incluyen ortofosfatos, pirofosfatos, tetrapolifosfatos y otros fosfatos condensados.

Tabla 1

Componente	Limpiador 1 % en peso	Limpiador 2 % en peso
Agua desionizada	46.575	25.80
Tripolifosfato de sodio	3.27	0.00
Trimetafosfato de sodio	0.00	5.00
Hidróxido de potasio (45%)	35.25	63.00
Hidróxido de sodio (50%)	8.57	0.00
EDTA tetrasódico	1.32	3.20
Ácido tartárico	1.00	0.00
Silicato de sodio grado 40	2.14	2.00
Nitrito de sodio	1.875	0.00
Gluconato de sodio	0.00	1.00

Tabla 2

Componente	Limpiador 1	Limpiador 2
Sodio	370 - 1235 ppm	100- 325 ppm
Potasio	880 - 2985 ppm	1185 - 3950 ppm
Tripolifosfato	180 - 610 ppm	0 ppm
Trimetafosfato	0 ppm	230 - 775 ppm
Hidróxido	510 - 1730 ppm	520 - 1790 ppm
EDTA	80 - 270 ppm	150 - 485 ppm
Tartrato	80 - 270 ppm	0 ppm

(continuación)

Componente	Limpiador 1	Limpiador 2
Gluconato	0 ppm	50 - 180 ppm
Silicato	50 - 170 ppm	50 - 120 ppm
Nitrito	100 - 340 ppm	0 ppm
Alcalinidad libre	3 - 10 puntos	3 - 10 puntos
pH	11.5 - 12.5	11.5 - 12.5
Temperatura de trabajo	110 - 140° F (43.3 a 60.0°C)	110 - 140° F (43.3 a 60.0°C)

La presente invención encuentra un amplio uso industrial en la limpieza de una amplia variedad de sustratos de aleación de aluminio antes de la aplicación de pretratamientos anticorrosión. El limpiador se puede usar sin alterar los métodos actuales para limpiar sustratos de aleación de aluminio. Los sustratos limpiados con el presente limpiador tienen una resistencia a la corrosión mucho mayor después de la aplicación de pretratamientos anticorrosión estándar en comparación con los sustratos limpiados con los limpiadores actuales.

Ejemplos

En una serie de experimentos, se probaron una variedad de aleaciones de aluminio en la prueba de grabado y la prueba de corrosión filiforme. Las aleaciones variaron en sus niveles de cobre como se indica a continuación en la Tabla 3, mientras que solo un proceso que incluye el grabado de la aleación AA6111 puede establecer un método de acuerdo con la invención. Los sustratos se tomaron tal como se recibieron del molino y algunos fueron pretratados por el molino como se describe. En esta serie de experimentos, se comparó una solución limpiadora estándar, el limpiador A, con una solución preparada para usar en un método de acuerdo con la presente invención, el limpiador B, como se detalla en la Tabla 4 a continuación. Además, cada solución limpiadora se probó después de someterse a un envejecimiento simulado añadiendo a cada 2 gramos por litro de aceite Quaker 61AUS, un aceite común utilizado para tratar láminas de aluminio, y reduciendo el pH a 11 con bicarbonato de sodio. El limpiador C envejeció, el limpiador A, y el limpiador D envejecieron, el limpiador B. Se diseñó simular lo que sucedería con una solución más limpia después de un uso repetido, recogerá los aceites de los sustratos y el pH bajará. Los sustratos "enjuagados con ácido" se sometieron a un lavado con ácido sulfúrico muy diluido por el molino. Los sustratos "tal como fueron laminados" no fueron tratados de ninguna manera por el molino, excepto que fueron laminados y tratados térmicamente. Los sustratos "grabados con ácido" fueron grabados con un limpiador de ácido fosfórico y sulfúrico por el molino. El "grabado alcalino" se grabó mediante tratamiento alcalino seguido de un proceso de deshollinado ácido por el molino. El tratamiento "Ti/Zr" es un tratamiento previo con Ti y Zr por el molino para ayudar en la unión adhesiva. El propósito de usar estos diversos sustratos tratados en molino fue mostrar que la presente invención se puede aplicar a una variedad de sustratos de aluminio disponibles. Los paneles se trataron de la siguiente manera: se asperjaron con el limpiador seleccionado durante 60 segundos a 48.9°C (120°F); se mojaron por inmersión en el limpiador seleccionado durante 120 segundos a 48.9°C (120°F); se enjuagaron por 30 segundos en una aspersión de agua tibia; 90 segundos de inmersión en un baño de pretratamiento TecTalis® 1800 a temperatura ambiente; se enjuagaron durante 30 segundos con agua desionizada y luego se secaron con aire comprimido. Las soluciones de baño TecTalis® 1800 variaron ligeramente, pero están numeradas para permitir la comparación de los limpiadores. Los paneles secos se recubrieron con DuPont Electroshield 21, imprimación DuPont 764224EH; recubrimiento base DuPont 270AC301 Olympic White; y recubrimiento transparente DuPont RK8148.

Tabla 3

Aleación de aluminio	Contenido de cobre en % en peso
AA6111	0.5 - 0.9
AA6451	0.40
AA6014	0.25
AA6016	0.20

Tabla 4

Componente	Limpiador A en gramos/litro de agua del grifo	Limpiador B en gramos/litro de agua del grifo
Gluconato de sodio	0.05	0.15
Trimetafosfato de sodio	0.45	0.75

(continuación)

Componente	Limpiador A en gramos/litro de agua del grifo	Limpiador B en gramos/litro de agua del grifo
Hidróxido de potasio (45%)	4.75	9.45
Tensoactivo (Parco® Cleaner 1523S)	1.6	1.6
Hidróxido de sodio (50%)	1.29	0.0
Silicato de sodio	3.28	0.11
EDTA tetrasódico	0.0	0.48

Los paneles recibidos se trataron como se describe anteriormente y luego se sometieron a la prueba de corrosión filiforme descrita anteriormente. El promedio de milímetros de corrosión filiforme por trazo de 10 centímetros se determinó para cada sustrato y se informa a continuación en la Tabla 5.

5

Tabla 5

Limpiador	# de baño de TecTalis® 1800	Fluencia grabada con ácido de AA6451 mm/10cm	AA6451 como fluencia en laminado mm/ 10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6111 (de acuerdo con la invención) mm/10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6016 mm/ 10cm	Grabado con ácido de AA6016 + Fluencia de TiZr mm/10cm	Grabado alcalino AA6014 + Fluencia de TiZr mm/10cm
A	1	33.6	64.5	128.6	28.3	10.5	3.9
B	1	5.3	7.9	27.6	1.3	6.6	0.0
A	2	42.8	70.4	126.3	31.3	11.8	0.0
B	2	9.2	12.5	18.1	0.0	13.2	0.7
A	3	61.2	148.0	210.5	16.4	19.7	10.5
B	3	7.2	17.8	165.7	0.0	1.3	0.0
C	3	80.3	109.2	271.1	41.4	7.9	19.1
D	3	25.0		67.8	0.0	0.0	2.0
A	4	73.7	146.1	194.7	15.1	10.5	15.1
B	4	59.2	54.6	184.2	2.3	1.3	2.6
C	4	131.6	301.3	270.4	102.0	17.1	11.8
D	4	50.0	3.3	18.1	0.7	0.7	5.9
A	5	177.6	228.9	230.3	21.7	27.0	12.5
B	5	9.2	42.8	186.5	0.0	0.0	2.6
A	6	59.9	145.4	221.4	13.8	8.6	8.6
B	6	99.3	25.0	182.2	0.0	0.0	5.9

En otra serie de experimentos, los paneles se trataron como se describe anteriormente, excepto que los paneles se lijaron inicialmente con papel de lija de grano 180 para simular el trabajo y luego se trataron como se describe. Se midió la corrosión filiforme promedio en el trazo de 10 cm y los resultados están presentes en la Tabla 6 como el promedio de duplicados.

10

Tabla 6

Limpiador	# baño de TecTalis® 1800	Fluencia grabada con ácido de AA6451 mm/ 10cm	AA6451 como fluencia en laminado mm/10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6111 (de acuerdo con la invención) mm/10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6016 mm/10cm	Grabado con ácido de AA6016 + fluencia de TiZr mm/10cm	Grabado alcalino AA6014 + fluencia TiZr mm/10cm
A	1	3.6	4.7	9.6	2.0	2.3	1.0

(continuación)

Limpiador	# baño de TecTalis® 1800	Fluencia grabada con ácido de AA6451 mm/10cm	AA6451 como fluencia en laminado mm/10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6111 (de acuerdo con la invención) mm/10cm	Fluencia en enjuague con ácido de AA6016 mm/10cm	Grabado con ácido de AA6016 + fluencia de TiZr mm/10cm	Grabado alcalino AA6014 + fluencia TiZr mm/10cm
B	1	1.1	3.1	9.3	0.8	0.5	0.0
A	2	3.1	7.2	6.3	1.0	1.3	0.3
B	2	1.6	1.8	6.3	0.7	0.5	0.2
A	3	15.7	16.5	19.8	7.3	9.3	3.0
B	3	4.0	4.5	14.7	1.5	0.8	0.6
C	3	12.3	18.5	17.9	7.3	3.4	2.8
D	3	15.0		16.8	4.3	3.8	2.3
A	4	14.8	16.8	17.4	7.5	5.8	3.6
B	4	4.2	5.1	18.4	0.7	0.8	0.8
C	4	13.2	14.6	15.4	4.6	2.9	3.6
D	4	13.8	11.7	19.0	5.4	4.5	4.0
A	5	20.1	22.3	21.1	9.0	14.4	10.2
B	5	4.5	3.8	20.7	0.3	0.7	0.8
A	6	18.5	15.3	17.7	4.5	4.2	14.8
B	6	7.8	9.0	16.4	0.5	0.8	2.3

La cantidad de grabado de metal también se determinó asperjando paneles de sustrato durante 60 segundos con el limpiador seleccionado a 48.9 °C (120 °F) y luego inmersión durante 120 segundos en el limpiador seleccionado a 48.9 °C (120 °F) . Los resultados están presentes a continuación en la Tabla 7 como gramos por metro cuadrado de metal eliminado. Los resultados muestran que los limpiadores preparados de acuerdo con la presente invención muestran tasas de grabado mucho más altas en una variedad de sustratos con base en aluminio en comparación con un limpiador estándar. Además, los resultados muestran una gran reducción en la corrosión filiforme sobre paneles limpiados con un limpiador diseñado de acuerdo con la presente invención en comparación con un limpiador estándar.

Tabla 7

Limpiador	Grabado con ácido de AA6451 g/m ²	AA6451 en laminado g/m ²	AA6111 en enjuague con ácido (de acuerdo con la invención) g/m ²	AA6016 en enjuague con ácido g/m ²	Grabado con ácido de AA6016 + TiZr g/m ²	Grabado alcalino de AA6014 + TiZr g/m ²
A	0.15	0.15	0.10	0.15	0.24	0.05
B	2.86	2.72	3.01	2.28	2.42	3.10
C	0.15	0.10	0.00	0.00	0.10	0.15
D	1.16	1.07	1.12	1.16	1.12	1.12

En otra serie de experimentos, los paneles de AA6111 (de acuerdo con la invención) enjuagados con ácido y AA6451 tal como fueron laminados se sometieron a otro protocolo de prueba de corrosión. En esta serie de experimentos, la solución limpiadora estándar, el limpiador A, se comparó con una solución preparada para usar en un método de acuerdo con la presente invención, el limpiador B, como se detalla en la Tabla 4 anterior. Además, cada solución limpiadora se probó después de ser sometida a envejecimiento simulado agregando a cada 2 gramos por litro de aceite Quaker 61AUS, un aceite común utilizado para tratar láminas de aluminio, y reduciendo el pH a 11 con bicarbonato de sodio. El limpiador C era el limpiador A envejecido y el limpiador D era el limpiador B envejecido. Los sustratos "enjuagados con ácido" fueron sometidos a un lavado con ácido sulfúrico muy diluido por el molino. Los sustratos "tal como fueron laminados" no fueron tratados de ninguna manera por el molino, excepto que fueron laminados y tratados térmicamente. Los paneles se trataron de la siguiente manera: se asperjaron con el limpiador seleccionado durante 60 segundos a 48.9 °C (120 °F); inmersión sumergida en el limpiador seleccionado durante 120 segundos a 48.9 °C (120 °F); enjuagado durante 30 segundos en una aspersión de agua tibia; 90 segundos de

inmersión en un baño de pretratamiento TecTalis® 1800 a temperatura ambiente; enjuagado durante 30 segundos con agua desionizada y luego secado con aire comprimido. Las soluciones de baño TecTalis® 1800 variaron ligeramente, pero están numeradas para permitir la comparación de los limpiadores. Los paneles secos se recubrieron luego como se describió anteriormente con DuPont Electroshield 21, imprimador DuPont 764224EH; recubrimiento base DuPont 270AC301 Olympic White; y recubrimiento transparente DuPont RK8148.

El protocolo de prueba de corrosión fue como se describe a continuación. Cada panel se grabó horizontalmente en el sustrato y se colocó en un ángulo de 15 a 20° con respecto a la vertical durante la duración de la prueba. Durante un primer período de 6 horas, los paneles se asperjaron al inicio, a la mitad y al final de las 6 horas con una solución de NaCl al 0.5% de tal manera que se aplicaron 5 a 10 litros por metro cuadrado de panel durante el período de 6 horas. La cámara se mantuvo a 25°C y 95% de humedad relativa durante las 6 horas. Luego, durante un período de 2.5 horas, los paneles se secaron por difusión bajo control climático de modo que la temperatura se incrementó hasta 40°C y luego a 50°C y la humedad relativa se redujo del 95% al 70%. Los paneles se mantuvieron a 50 °C y 70% de humedad relativa durante 15.5 horas adicionales para completar el primer ciclo de 24 horas. Este ciclo de 24 horas se repitió 4 veces más. Después de completar el quinto ciclo de 24 horas, los paneles se mantuvieron a 50 °C y 70% de humedad relativa durante otras 48 horas. Luego se evaluaron múltiples paneles para cada condición para detectar la fluencia por corrosión filiforme a través del trazo y se promediaron los resultados. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 8 como fluencia promedio a través del trazo en milímetros. La cantidad de grabado de metal también se determinó asperjando paneles de sustrato durante 60 segundos con el limpiador a 48.9 °C (120 °F) y luego sumergiéndolos en el limpiador durante 120 segundos a 48.9 °C (120 °F). Los resultados están presentes a continuación en la Tabla 9 como gramos por metro cuadrado de metal eliminado.

Tabla 8

Limpiador	Baño de TecTalis® 1800	Fluencia de AA6451 mm/ 10cm	Fluencia de AA6111 (de acuerdo con la invención) mm/10cm
A	1	13.1	14.6
B	1	2.6	1.0
A	2	7.4	13.5
B	2	2.0	2.7
A	3	12.4	14.0
B	3	4.0	5.1
C	3	17.6	10.4
D	3		9.4
A	4	15.5	15.6
B	4		27.2
C	4	17.8	32.6
D	4	1.7	7.1

Tabla 9

Limpiador	AA6451 g/m ²	AA6111 (de acuerdo con la invención) g/m ²
A	0.15	0.10
B	2.72	3.01
C	0.10	0.00
D	1.07	1.12

Los resultados demuestran nuevamente el valor de la presente invención en términos de mejorar los efectos protectores contra la corrosión de la solución de pretratamiento, en este caso TecTalis® 1800. Además, el envejecimiento del baño no impidió el efecto de mejora.

En la siguiente serie de experimentos, el sustrato de aluminio AA6111 (de acuerdo con la invención) se trató de manera similar a la descrita anteriormente con las siguientes modificaciones. Para los estudios de grabado, el limpiador se aplicó como una aspersión durante 60 segundos seguido de inmersión en un baño del limpiador durante 120 segundos. Para probar la corrosión filiforme, el proceso fue el siguiente: los paneles se asperjaron con el limpiador durante 60 segundos; se sumergieron en un baño del limpiador de 120 segundos; se enjuagaron con agua

- 5 tibia durante 30 segundos; se enjuagaron con agua desionizada durante 30 segundos, excepto para el limpiador estándar con B958 que se acondicionó durante 30 segundos; el pretratamiento TecTalis® 1800 fue por 90 segundos mientras que el pretratamiento B958 fue por 120 segundos; las muestras de B958 se enjuagaron luego con agua fría durante 30 segundos; y luego los paneles tratados estándar o modificados se enjuagaron con agua desionizada durante 30 segundos mientras que los paneles B958 se enjuagaron durante 15 segundos. El limpiador estándar fue Parco® Cleaner 1533 modificado como se indica a continuación en la TABLA 10. La rata de grabado y la corrosión filiforme también se proporcionan en la TABLA 10 en todos los casos, como se indicó, el pretratamiento utilizado después del limpiador fue TecTalis® 1800. Los resultados muestran que la rata de grabado alcanza 1 gramo/metro cuadrado y más allá de la reducción de la corrosión filiforme es bastante significativa. Además, los limpiadores de acuerdo con la presente invención en combinación con TecTalis® 1800 son significativamente mejores que B-958 en proporcionar resistencia a la corrosión a las ratas de grabado más altas.
- 10

Tabla 10

Limpiador	EDTA ppm	Silicato ppm	pH	Filiforma mm/10 cm	Grabado gramos/metro ²
Estándar 1533 + TecTalis® 1800	0	650	12	31.93	
Estándar 1533 + B-958	0	650	12	15.68	
Modificado + TecTalis® 1800	100	0	12.5	33.79	0.97
Modificado + TecTalis® 1800	500	0	12.5	17.57	3.62
Modificado + TecTalis® 1800	300	125	12.5	15.21	2.26
Modificado + TecTalis® 1800	100	250	12.5	24.02	1.45
Modificado + TecTalis® 1800	500	250	12.5	33.13	1.07
Modificado + TecTalis® 1800	100	0	11.5	26.17	1.07
Modificado + TecTalis® 1800	500	0	11.5	6.72	3.07
Modificado + TecTalis® 1800	300	125	11.5	5.85	1.52
Modificado + TecTalis® 1800	100	250	11.5	34.48	0.45
Modificado + TecTalis® 1800	500	250	11.5	24.14	1.07

REIVINDICACIONES

1. Un método para limpiar un sustrato de aleación de aluminio que tiene niveles de cobre mayores o iguales a 0.5% en peso que comprende los pasos de:
 - a) proporcionar un limpiador que comprende de 0 a 250 ppm de silicato, 50 a 500 ppm de al menos un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido etilen diamina tetraacético (EDTA) o sus sales, ácido nitrilo triacético (NTA) o sus sales, ácido dietilen triamina pentaacético (DTPA) o sus sales, ácido iminodisuccínico o sus sales, ácido S,S'-etilendiaminedisuccínico (EDDS) o sus sales, ácido tartárico o sus sales, y cualquier mezcla de los mismos, y donde dicho limpiador tiene un pH de 11.0 a 13.5;
 - b) exponer un sustrato que comprende una aleación de aluminio a dicho limpiador durante un período de tiempo suficiente para grabar de 0.5 a 4.0 gramos por metro cuadrado de aluminio de dicho sustrato;
 - c) enjuagar dicho sustrato con agua; y
 - d) aplicar a dicho sustrato enjuagado un pretratamiento anticorrosión.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso a) comprende además proporcionar un limpiador que comprende: 100 a 1235 ppm de sodio, 880 a 3950 ppm de potasio, 510 a 1790 ppm de hidróxido, 0 a 775 ppm de al menos un fosfato, 0 a 270 ppm de tartrato y 0 a 340 ppm de nitrato.
3. El método como se recito en la reivindicación 2, en el que el al menos un fosfato comprende un tripolifosfato, un trimetafosfato, un ortofosfato, un pirofosfato, un tetrafosfato o una mezcla de los mismos.
4. El método como se recito en la reivindicación 1, en el que el paso b) comprende exponer dicho sustrato a dicho limpiador a una temperatura de 43.3 a 60.0 °C (110 a 140 °F).
5. El método como se recito en la reivindicación 1, en el que el paso b) comprende al menos uno de asperjar dicho limpiador sobre dicho sustrato, sumergir dicho sustrato en un baño de dicho limpiador, o una mezcla de los mismos.
6. El método como se recito en la reivindicación 1, en el que el paso b) comprende primero asperjar dicho limpiador sobre dicho sustrato seguido de inmersión de dicho sustrato en un baño de dicho limpiador.
7. El método como se recito en la reivindicación 1, en el que el paso b) comprende asperjar dicho limpiador sobre dicho sustrato durante un período de tiempo de al menos 60 segundos.
8. El método como se recito en la reivindicación 1, en el que el paso b) comprende sumergir dicho sustrato en dicho limpiador durante un período de tiempo de al menos 120 segundos.