

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 396**

51 Int. Cl.:

C23C 22/83 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2017 PCT/EP2017/075444**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18065564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2017 E 17790687 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024 EP 3523459**

54 Título: **Solución acuosa y método para mejorar la resistencia a la corrosión de un revestimiento de conversión de Cr(III) y un revestimiento de conversión de Cr(III) modificado**

30 Prioridad:

07.10.2016 EP 16192725

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

03.12.2024

73 Titular/es:

**COVENTYA SAS (100.0%)
Parc d'Activités des Chanteraines, 7, rue du
Commandant d'Estienne d'Orves, CS 30001
92396 Villeneuve-la-Garenne Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**COLL, YOANN y
PONS, MARJORIE**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 991 396 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

Solución acuosa y método para mejorar la resistencia a la corrosión de un revestimiento de conversión de Cr(III) y un revestimiento de conversión de Cr(III) modificado

5 La presente invención se refiere a una solución acuosa y a un método para preparar un recubrimiento protector orgánico sobre una capa de conversión de Cr(III) que se localiza sobre aluminio (aleación) (anodizado) para mejorar la protección contra la corrosión. La composición es una solución acuosa que contiene agua, un agente filmógeno orgánico y un inhibidor de la corrosión, en donde el inhibidor de la corrosión comprende o consiste en al menos uno de 2-aril-triazol y el agente filmógeno orgánico se selecciona del grupo que consiste en polímeros que comprenden un grupo acrílico. Según el método de la presente invención, la composición se usa para el tratamiento posterior de una 10 capa de conversión de Cr(III) sobre aluminio (anodizado) (aleación). La invención proporciona además un recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio (aleación) (anodizado), que se puede producir o se produce con el método de la invención. El recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado según la invención muestra una excelente protección contra la corrosión, adhesión de la pintura y resistividad eléctrica.

Los recubrimientos de conversión a base de cromato se utilizan ampliamente para la protección del aluminio y las aleaciones de aluminio. Actúan como una capa protectora contra la corrosión y también sirven como base para la adhesión de pintura. Se han desarrollado ya muchas soluciones. Sin embargo, estas soluciones no siempre cumplen 20 los requisitos de protección contra la corrosión. Esto es especialmente cierto para la protección contra la corrosión de las aleaciones de aluminio que son ricas en un metal de aleación que es sensible a la oxidación (por ejemplo, las aleaciones de Al ricas en Cu). Se sabe que dichas aleaciones de aluminio son difíciles de proteger contra la corrosión debido a las inclusiones de cobre formadas por el contenido de cobre. El uso de un inhibidor de la corrosión ayuda a proteger dichas aleaciones de la corrosión por picadura.

25 La posibilidad de inhibir la corrosión de un metal de aleación de aluminio, especialmente cobre, ha atraído a muchos investigadores. Los mejores inhibidores orgánicos conocidos en la actualidad para inhibir la corrosión del cobre como metal de aleación de aluminio son los compuestos triazólicos benzotriazol y toliltriazol, así como los compuestos tiazólicos mercaptobenzotiazol, benzotiazol y dimercaptotiadiazol. Se ha descubierto que dichos compuestos reaccionan con los iones de cobre para dar un complejo, formando una película protectora quimisorbida sobre la superficie. El pH de la solución filmógena se considera un factor muy importante para obtener una buena protección 30 contra la corrosión. Según la técnica anterior, la protección contra la corrosión es máxima si el pH de la solución de tratamiento que tiene el inhibidor de corrosión está en el intervalo alcalino.

35 El documento EP 1 571 238 describe procesos y composiciones para producir superficies de aluminio exentas de recubrimientos de cromato de cromo(VI).

El documento EP 1 848 841 describe una composición y un proceso para preparar recubrimientos de cromo-circonio sobre sustratos metálicos tales como sustratos de aluminio (aleaciones).

40 El documento WO 2014/044806 describe una solución acuosa para mejorar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de conversión de Cr(III) sobre aluminio (aleaciones) y aluminio anodizado (aleaciones). Dicha solución tiene la desventaja de que se requiere un agente amortiguador en la solución para evitar la precipitación de la solución, provocada por una disminución del pH al entrar en contacto con el recubrimiento de conversión ácido de cromo 45 trivalente.

El documento WO 96/36747 A1 se refiere a una composición y un proceso para tratar la superficie de metales que contienen cobre.

50 Partiendo de esto, el objeto de la presente invención era proporcionar una solución acuosa para mejorar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de conversión de Cr(III) sobre aluminio (aleación) y/o aluminio anodizado (aleación) que sea menos sensible a la variación del pH, es decir, no muestre precipitación al entrar en contacto con un recubrimiento de conversión ácido de cromo trivalente.

55 El objeto se resuelve mediante la solución acuosa con las características de la reivindicación 1, el método según la reivindicación 11 y el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado según la reivindicación 15. Las reivindicaciones dependientes muestran realizaciones ventajosas de las mismas.

60 Según la invención, se proporciona una solución acuosa para mejorar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de conversión de Cr(III) sobre aluminio (aleación) y/o aluminio anodizado (aleación) según la reivindicación 1.

La ventaja de la solución acuosa de la invención es que es menos sensible a un cambio de pH cuando se usa sobre una superficie ácida, es decir, no muestra precipitación al entrar en contacto con un recubrimiento de conversión ácido de cromo trivalente. Dado que no se produce precipitación en la superficie del recubrimiento de conversión de cromo 65 trivalente que se va a tratar, la solución puede actuar de manera más homogénea y eficaz en toda el área de la superficie. Por lo tanto, el tratamiento completo de la superficie es más efectivo. Además, la solución acuosa de la

invención permite proporcionar un recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio (aleación) (anodizado) que tiene una excelente protección contra la corrosión, adhesión de pintura y resistividad eléctrica. Según el ensayo de corrosión de la norma ISO 9227, se consigue una protección contra la corrosión de más de 168 h, en las realizaciones preferidas incluso más de 216 horas sin ningún tipo de picaduras en el aluminio 2024.

5 La solución de la invención se puede caracterizar por que la concentración del al menos uno de 2-aril-triazol es de 0,5 a 50 g/L, preferiblemente de 1 a 25 g/L, más preferiblemente de 2 a 10 g/L, particularmente de 3 a 5 g/L, con respecto a la masa total de la solución.

10 Además, el inhibidor de la corrosión de la solución de la invención puede también comprender compuestos a base de azol (por ejemplo, 2-aril-alquil-triazol) además del al menos uno de 2-aril-triazol. Dichos compuestos adicionales a base de azol pueden mejorar aún más la resistencia a la corrosión, especialmente la resistencia a la corrosión por picadura. Los compuestos a base de azol adicionales pueden estar presentes en una concentración de 0,1 a 15 g/L, preferiblemente de 0,5 a 10 g/L, más preferiblemente de 1 a 7 g/L, particularmente de 2 a 5 g/L, con respecto a la masa total de la solución.

15 En una realización preferida de la invención, el inhibidor de la corrosión de la solución acuosa comprende o consiste en una mezcla de un 2-aril-triazol con un 2-aril-alquil-triazol, preferiblemente una mezcla de un 2-aril-triazol con un 2-aril-alquil-triazol seleccionado del grupo que consiste en 2-aril-1-alquil-triazol, 2-aril-3-alquil-triazol, 2-aril-4-alquil-triazol, 2-aril-5-alquil-triazol y las mezclas de los mismos.

20 El agente filmógeno orgánico se selecciona del grupo que consiste en polímeros que comprenden un grupo acrílico, preferiblemente un grupo acrílico seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida y las combinaciones de los mismos. Los polímeros que comprenden un grupo acrílico como agente filmógeno orgánico producen la formación de una capa con buena conductividad eléctrica y buena adhesión de la pintura. Dicho agente filmógeno ayuda a mantener el inhibidor de la corrosión próximo a las inclusiones de cobre en la superficie del aluminio y, por lo tanto, aumenta su resistencia a la corrosión.

25 La concentración del agente filmógeno orgánico puede ser de 1 a 100 g/L, preferiblemente de 2 a 50 g/L, más preferiblemente de 4 a 25 g/L, particularmente de 8 a 12 g/L, con respecto a la masa total de la solución.

30 En una realización preferida, la solución acuosa comprende además un agente humectante, preferiblemente un agente humectante a base de siloxano, más preferiblemente un copolímero de polietersiloxano.

35 El agente humectante produce una mejora en el aspecto del sustrato tratado y la protección contra la corrosión en la zona de los bordes del sustrato.

40 La concentración del agente humectante puede ser de 0,1 a 20 g/L, preferiblemente de 0,2 a 10 g/L, más preferiblemente de 0,5 a 5 g/L, particularmente de 1 a 2 g/L, con respecto a la masa total de la solución.

En una realización preferida de la invención, la solución no comprende un compuesto que tenga al menos dos grupos hidroxilo y/o no comprende un compuesto que tenga al menos un grupo carboxi.

45 El pH de la solución acuosa puede ser de 4 a 14, preferiblemente un pH de 6 a 12, más preferiblemente un pH de 7,5 a 11, particularmente un pH de 8 a 10.

En una realización preferida, la aleación de aluminio es una aleación de aluminio y cobre.

50 Según la invención, se proporciona un método para proporcionar un recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio (aleación) y/o aluminio anodizado (aleación) que tiene un recubrimiento de conversión de Cr(III) en la superficie. El método comprende la etapa de poner en contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) con la solución acuosa de la invención.

55 El método puede también comprender la etapa de poner en contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) con una solución acuosa de pasivación, preferiblemente una solución acuosa de pasivación que comprende al menos uno de 2-aril-triazol, opcionalmente al menos uno de 2-aril-triazol en una concentración de 0,5 a 50 g/L, preferiblemente de 1 a 25 g/L, más preferiblemente de 2 a 10 g/L, particularmente de 3 a 5 g/L, con respecto a la masa total de la solución.

60 Antes de la puesta en contacto con la solución acuosa de la invención y/o antes de la puesta en contacto con una solución de pasivación, se puede llevar a cabo al menos una de las siguientes etapas en el método de la invención:

i) poner en contacto el aluminio, una aleación de aluminio, el aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con una solución limpiadora acuosa alcalina;

65

ii) enjuagar un aluminio limpio, una aleación de aluminio, un aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada;

5 iii) poner en contacto el aluminio, una aleación de aluminio, el aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con una solución desoxidante acuosa, preferiblemente durante un máximo de 10 minutos, más preferiblemente durante un máximo de 1 minuto;

10 iv) enjuagar el aluminio, una aleación de aluminio, el aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada;

en donde preferiblemente la etapa iv) sigue a la etapa iii), la etapa iii) sigue a la etapa ii) y la etapa ii) sigue a la etapa i).

Tras ponerse en contacto con la solución acuosa de la invención, se puede llevar a cabo al menos una de las siguientes etapas en el método de la invención:

15 i) enjuagar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada; y

20 ii) secar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado;

en donde preferiblemente la etapa ii) se lleva a cabo en último lugar.

25 En una realización especialmente preferida, tras ponerse en contacto con la solución acuosa de la invención, el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado se seca y, a continuación, se pone en contacto nuevamente con la solución acuosa de la invención. Preferiblemente, el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado se seca después de dicho segundo contacto con la solución acuosa de la invención. En este sentido, por secado del recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado, se entiende un secado de la solución acuosa de la invención situada sobre el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado. Se descubrió que este tipo de tratamiento hace que la resistencia a la corrosión del NSST (según la norma ISO 9227) sea de al menos 648 horas.

30 Según la invención, se proporciona un recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio (aleación) y/o aluminio anodizado (aleación), que se puede producir o producido con el método de la invención. De hecho, el solicitante ha descubierto que el recubrimiento modificado comprende al menos cantidades traza de 2-aryl-triazol y, por lo tanto, se distingue de los recubrimientos de conversión de Cr(III) conocidos en la técnica anterior.

35 Con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, el objeto según la invención pretende explicarse con más detalle sin desear restringir dicho objeto a las realizaciones especiales mostradas en este caso.

40 La Figura 1 muestra los resultados del ensayo de resistencia a la corrosión (según la norma ISO 9227) de un panel de aluminio 2024 tratado con una solución de pasivación convencional (véase la receta en el Ejemplo 1) y tratado o no tratado con una solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta en el Ejemplo 4). Se ilustra el número de picaduras que aparecieron después de un cierto período de tiempo de la exposición a NSST. Además, se indican los resultados obtenidos para una capa de conversión de cromato conocida (panel Alodine 1200) como referencia ("ref").

45 La Figura 2 muestra el resultado del ensayo de resistencia a la corrosión (según la norma ISO 9227) de un panel de aluminio 2024 tratado con una solución de pasivación convencional (véase la receta en el Ejemplo 1) y una solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta en el Ejemplo 4) según el protocolo del Ejemplo 5. Se puede ver en las imágenes de la Fig. 2A y la Fig. 2B que la primera picadura de corrosión apareció en el panel solo después de 312 horas.

50 La Fig. 3 muestra las propiedades de adhesión de pintura de los recubrimientos sobre un panel de aluminio 2024 después de su tratamiento con la solución de pasivación convencional (véase la receta del Ejemplo 1), dicha solución de pasivación convencional y una solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta del Ejemplo 4) y un panel de Alodine 1200 como referencia. En este experimento, los paneles tratados se pintaron con una imprimación de poliuretano con disolvente (PAC 33) y una capa superior (PU 66-8H) (de PPG AEROSPACE). Las calificaciones, según la norma ASTM 3359, se basan en una escala de 0 a 5, donde 0 es la mejor calificación.

55 La Figura 4 muestra el resultado del ensayo de resistencia a la corrosión (según la norma ISO 9227) de un panel de aluminio 2024 tratado con una solución de pasivación convencional (véase la receta en el Ejemplo 1) y una solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta en el Ejemplo 4) según el protocolo del Ejemplo 6. Se puede observar que, incluso después de 648 horas de exposición al NSST, el aspecto visual es bueno y no ha surgido ninguna picadura.

65 Ejemplo 1 - Producción de una solución de pasivación convencional y especial

ES 2 991 396 T3

Se produce una solución de pasivación convencional mezclando 100 ml de Lantano 613,3 parte A y 75 ml de parte B (Coventya) con agua desmineralizada para formar un litro de solución. El pH de dicha solución se ajusta a pH 4 (por ejemplo, usando una solución de amoníaco al 10 % en agua).

5 La solución de pasivación especial es idéntica a la de solución pasivación convencional anterior, con la excepción de que comprende 4 g/L de una mezcla de azoles. En concreto, la solución de pasivación especial se produce mezclando 100 ml de Lantano 613,3 parte A y 75 ml de parte B (Coventya) con 4 g/L de una mezcla de azoles y agua desmineralizada para obtener un litro de solución. El pH de dicha solución se ajusta a pH 4 (por ejemplo, usando una solución de amoníaco al 10 % en agua).

10

Ejemplo 2 - Producción de una solución de tratamiento posterior de referencia

La solución de tratamiento posterior de referencia se produce mezclando 2 g de mercaptobenzotiazol, 4 g de trietanolamina y 1 g de Mowiol 4-88® con agua desmineralizada para formar un litro de solución. Dicha solución se agita hasta que se disuelven todos los compuestos. A continuación, el pH se ajusta a pH 10,5 (por ejemplo, usando H₂SO₄ al 10 % en agua).

15

Ejemplo 3 - Producción de una solución de tratamiento posterior de la invención sin un agente humectante

20 La solución de tratamiento posterior de la invención sin agente humectante se produce mezclando 10 g/L (contenido seco) de un polímero modificado con acrílico, 4 g/L de una mezcla de azoles (2-aril-triazol y 2-aril-alquil-triazol) con agua desmineralizada para formar un litro de solución.

25 La solución de tratamiento posterior de la invención es estable durante al menos 10 semanas. Por el contrario, la solución de tratamiento posterior de referencia (según el Ejemplo 2) muestra precipitación incluso después de 5 días, es decir, es menos estable.

Ejemplo 4 - Producción de una solución de tratamiento posterior de la invención que comprende un agente humectante

30 La solución de tratamiento posterior de la invención que comprende un agente humectante se produce mezclando 10 g/L (contenido seco) de un polímero acrílico modificado, 4 g/L de una mezcla de azoles (2-aril-triazol y 2-aril-alquil-triazol) y 1,5 g/L de un agente humectante (a base de siloxano) con agua desmineralizada para formar un litro de solución.

35 Ejemplo 5 - Método de producción de un recubrimiento protector sobre una capa de conversión de Cr(III) y características de los recubrimientos protectores producidos

El método comprende las siguientes etapas:

40 1. Se limpia la superficie de aluminio, aleación de aluminio, aluminio anodizado o aleación de aluminio anodizado con un limpiador alcalino suave (LUMIA CLEAN 101; 40 g/L) a 55 °C durante 10 min;

2. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;

45 3. Se pone en contacto la superficie con solución desoxidante/desmutadora (LUMIA DEOX 411; 20 % en volumen) a temperatura ambiente (25 °C) durante un máximo de 10 min, preferiblemente un máximo de 1 min;

4. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;

50 5. Se pasiva la superficie con la solución de pasivación (solución de pasivación convencional o especial; véase la receta del Ejemplo 1) a 40 °C durante 5 min;

6. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;

55 7. Se pone en contacto la superficie con la solución de tratamiento posterior (solución de tratamiento posterior de referencia o de la invención; véanse las recetas de los Ejemplos 2 a 4) durante 1 min;

8. Se seca la superficie a 50 °C.

60 Características de los recubrimientos protectores producidos

I.) Espectrometría de emisión óptica por descarga luminosa (GDOES) de los recubrimientos protectores

65 Los recubrimientos de conversión de Cr(III) modificados se produjeron con el método del Ejemplo 5 y las dos soluciones de tratamiento posterior de la invención diferentes mencionadas en los Ejemplos 3 y 4.

Los recubrimientos modificados obtenidos tenían las siguientes propiedades:

	espesor del recubrimiento	elementos comprendidos en el recubrimiento
5 Ejemplo 3:	aproximadamente 70 nm	50 % en átomos de O, 40 % en átomos de C y 5 % en átomos de S;
Ejemplo 4:	aproximadamente 80 nm	50 % en átomos de O, 40 % en átomos de C y 5 % en átomos de S.

10 Es importante destacar que ambas soluciones de la invención produjeron un recubrimiento que tenía un contenido significativo de carbono y azufre.

II.) Resistencia a la corrosión de los recubrimientos protectores

15 Los recubrimientos de conversión de Cr(III) producidos con el método del ejemplo 5 se expusieron a NSST (según la norma ISO 9227).

20 En el caso en que el sustrato aluminio 2024 se trató solamente con la solución de pasivación convencional (para la receta, véase el Ejemplo 1), es decir, sin tratamiento con solución de tratamiento posterior, aparecieron las primeras picaduras incluso después de 96 horas. En otras palabras, resultó que la adición de una solución de tratamiento posterior es necesaria para alcanzar al menos 168 horas hasta la aparición de las primeras picaduras. El resultado obtenido se ilustra en la Figura 1, que contiene una comparación del número de picaduras transcurrido el tiempo para un tratamiento con la solución de pasivación convencional del Ejemplo 1 en comparación con un tratamiento tanto de la solución de pasivación convencional del Ejemplo 1 como de la solución de tratamiento posterior de la invención del Ejemplo 4.

25 Cuando el aluminio 2024 se trata con la solución de pasivación convencional (véase la receta del Ejemplo 1) con i) la primera solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta de los Ejemplos 3) o ii) la solución de tratamiento posterior de referencia (véase la receta del Ejemplo 2), la resistencia a la corrosión observada fue igual (aparecieron picaduras tras aproximadamente 216 horas; datos no mostrados). Sin embargo, la Fig. 2 ilustra que, en el caso del tratamiento con la segunda solución de tratamiento posterior de la invención (es decir, la solución del Ejemplo 4), apareció una primera picadura solo después de 312 horas.

35 Sin embargo, cuando el aluminio 2024 se trata con la solución de pasivación especial (véase la receta del Ejemplo 1) y la primera solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta de los Ejemplos 3), la segunda solución de tratamiento posterior de la invención (véase la receta del Ejemplo 4), o la solución de tratamiento posterior de referencia (véase la receta del Ejemplo 2), la resistencia a la corrosión observada fue igual en todos los casos, pero mejoró con respecto al tratamiento con la solución de pasivación convencional (las picaduras aparecieron solo después de aproximadamente 264 horas; datos no mostrados).

40 Este resultado indica que el 2-aril-triazol es eficaz para mejorar la protección contra la corrosión no solo cuando está presente en la solución de tratamiento posterior, sino también cuando está presente en la solución de pasivación.

III.) Aspecto de los recubrimientos protectores

45 Si la solución de pasivación convencional (del Ejemplo 1) se usa junto con la solución de tratamiento posterior de referencia (del Ejemplo 2), se observó que el aspecto del recubrimiento protector era turbio.

50 Por el contrario, si la solución de pasivación convencional (del Ejemplo 1) se usa junto con la solución de tratamiento posterior de la invención (del Ejemplo 3 o el Ejemplo 4), se observó que el aspecto del recubrimiento protector era homogéneo.

IV.) Propiedades de adhesión de pintura de los recubrimientos protectores

55 Los paneles de aluminio 2024 se trataron con una solución de pasivación con o sin solución de tratamiento posterior.

Estos paneles se pintaron con una imprimación de poliuretano con disolvente (PAC 33) y una capa superior (PU 66-8H) de PPG AEROSPACE.

60 Los paneles de aluminio 2024 se prepararon de la forma habitual, con un tiempo de inmersión en la solución TCP de aproximadamente cinco minutos. La adhesión de los imprimadores a los recubrimientos de TCP se evaluó frente al Alodine 1200, un recubrimiento de conversión de cromato, según la norma MIL-DTL-81706.

Las calificaciones, según la norma ASTM 3359, se basan en una escala de 0 a 5, donde 0 es la mejor calificación. Los resultados de estas pruebas de adhesión de pintura se muestran en la Figura 3.

65 V.) Resistencia al contacto eléctrico de los recubrimientos protectores

ES 2 991 396 T3

El tratamiento debe permitir el mantenimiento de una baja resistencia al contacto eléctrico en un entorno corrosivo. Los ensayos se realizaron según la norma MIL DTL 81706 y los valores registrados son:

	Resistencia al contacto	antes de NSST	después de NSST
5	Ejemplo 1:	5 mΩ	2,3 mΩ
	Ejemplo 4:	5 mΩ	4,4 mΩ
10	Alodine 1200	19,3 mΩ	28,5 mΩ

La resistividad eléctrica sigue estando por debajo de la referencia.

15 Según la norma MIL DTL 81706, la resistividad eléctrica debe ser <5 mΩ antes de ensayo de la niebla salina neutra y <10 mΩ después del ensayo de la niebla salina neutra. El tratamiento según la invención permite mantenerse dentro de los valores objetivo.

20 Ejemplo 6 - Método de producción adicional de un recubrimiento protector sobre una capa de conversión de Cr(III) y características de los recubrimientos protectores producidos

El método comprende las siguientes etapas:

- 25 1. Se limpia la superficie de aluminio, aleación de aluminio, aluminio anodizado o aleación de aluminio anodizado con un limpiador alcalino suave (LUMIA CLEAN 101; 40 g/L) a 55 °C durante 10 min;
2. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;
- 30 3. Se pone en contacto la superficie con solución desoxidante/desmutadora (LUMIA DEOX 411; 20 % en volumen) a temperatura ambiente (25 °C) durante un máximo de 10 min, preferiblemente un máximo de 1 min;
4. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;
- 35 5. Se pasiva la superficie con la solución de pasivación (solución de pasivación convencional o especial; véase la receta del Ejemplo 1) a 40 °C durante 5 min;
6. Se enjuaga la superficie dos veces con agua desmineralizada;
- 40 7. Se pone en contacto la superficie con la solución de tratamiento posterior (solución de tratamiento posterior de la invención; véase la receta del Ejemplo 4) durante 1 min;
8. Se seca la superficie a 40 °C;
- 45 9. Se pone en contacto (de nuevo) la superficie con la solución de tratamiento posterior (solución de tratamiento posterior de la invención; véase la receta del Ejemplo 4) durante 1 min;
10. Se seca la superficie a 40 °C.

Resistencia a la corrosión de los recubrimientos protectores

50 Los recubrimientos de conversión de Cr(III) producidos con el método del ejemplo 6 se expusieron a NSST (según la norma ISO 9227).

55 Cuando el aluminio 2024 se trata con la solución del Ejemplo 4 según el protocolo del Ejemplo 6, no aparece ninguna picadura incluso después de 648 horas de exposición al NSS (véase la Figura 4).

Este resultado indica que un tratamiento doble con la solución de tratamiento posterior de la invención separada por una etapa de secado mejora considerablemente la protección contra la corrosión.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa para mejorar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de conversión de Cr(III) sobre aluminio, una aleación de aluminio, aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado, que comprende
- 5
- a) un inhibidor de la corrosión;
b) un agente filmógeno orgánico;
c) agua;
- 10
- caracterizada por que** el inhibidor de la corrosión comprende o consiste en al menos uno de 2-aril-triazol; y el agente filmógeno orgánico se selecciona del grupo que consiste en polímeros que comprenden un grupo acrílico.
- 15
2. Solución acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la concentración del al menos uno de 2-aril-triazol es de 0,5 a 50 g/l, preferiblemente de 1 a 25 g/l, más preferiblemente de 2 a 10 g/l, particularmente de 3 a 5 g/l, en función de la masa total de la solución.
- 20
3. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el inhibidor de la corrosión de la solución acuosa comprende o consiste en una mezcla de un 2-aril-triazol con un 2-aril-alquil-triazol, preferiblemente una mezcla de un 2-aril-triazol con un 2-aril-alquil-triazol seleccionado del grupo que consiste en 2-aril-1-alquil-triazol, 2-aril-3-alquil-triazol, 2-aril-4-alquil-triazol, 2-aril-5-alquil-triazol y las mezclas de los mismos.
- 25
4. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente filmógeno orgánico se selecciona del grupo que consiste en polímeros que comprenden un grupo acrílico seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida y combinaciones de los mismos.
- 30
5. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la concentración del agente filmógeno orgánico es de 1 a 100 g/l, preferiblemente de 2 a 50 g/l, más preferiblemente de 4 a 25 g/l, particularmente de 8 a 12 g/l, en función de la masa total de la solución.
- 35
6. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la solución acuosa comprende además un agente humectante, preferiblemente un agente humectante a base de siloxano, más preferiblemente un copolímero de poliéter-siloxano.
- 40
7. Solución acuosa según la reivindicación 6, **caracterizada por que** la concentración del agente humectante es de 0,1 a 20 g/l, preferiblemente de 0,2 a 10 g/l, más preferiblemente de 0,5 a 5 g/l, particularmente de 1 a 2 g/l, en función de la masa total de la solución.
- 45
8. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la solución no comprende un compuesto que tenga al menos dos grupos hidroxilo y/o no comprende un compuesto que tenga al menos un grupo carboxi.
- 50
9. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el pH de la solución acuosa es pH de 4 a 14, preferiblemente pH de 6 a 12, más preferiblemente pH de 7,5 a 11, particularmente pH de 8 a 10.
- 55
10. Solución acuosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la aleación de aluminio es una aleación de aluminio y cobre.
- 60
11. Método para proporcionar un recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio, una aleación de aluminio, aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado que tiene un recubrimiento de conversión de Cr(III) sobre la superficie, en donde el método comprende la etapa de poner en contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) con una solución acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 65
12. Método según la reivindicación 11, que comprende además la etapa de poner en contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) con una solución acuosa de pasivación, preferiblemente una solución acuosa de pasivación que comprende al menos uno de 2-aril-triazol, opcionalmente al menos uno de 2-aril-triazol en una concentración de 0,5 a 50 g/l, preferiblemente de 1 a 25 g/l, más preferiblemente de 2 a 10 g/l, particularmente de 3 a 5 g/l, en función de la masa total de la solución.
13. Método según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** antes de entrar en contacto con una solución acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10 y/o antes de entrar en contacto con una solución de pasivación se lleva a cabo al menos una de las siguientes etapas:

- 5 i)poner en contacto el aluminio, una aleación de aluminio, el aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con una solución limpiadora acuosa alcalina;
ii)enjuagar un aluminio, una aleación de aluminio, un aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado limpiado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada;
10 iii)poner en contacto el aluminio, una aleación de aluminio, el aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con una solución desoxidante acuosa, preferiblemente durante un máximo de 10 minutos, más preferiblemente durante un máximo de 1 minuto;
iv)enjuagar el aluminio, una aleación de aluminio, aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada;

en donde preferiblemente la etapa iv) sigue a la etapa iii), la etapa iii) sigue a la etapa ii) y la etapa ii) sigue a la etapa i).

- 15 14. Método según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** tras ponerse en contacto con una solución acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, se lleva a cabo al menos una de las siguientes etapas

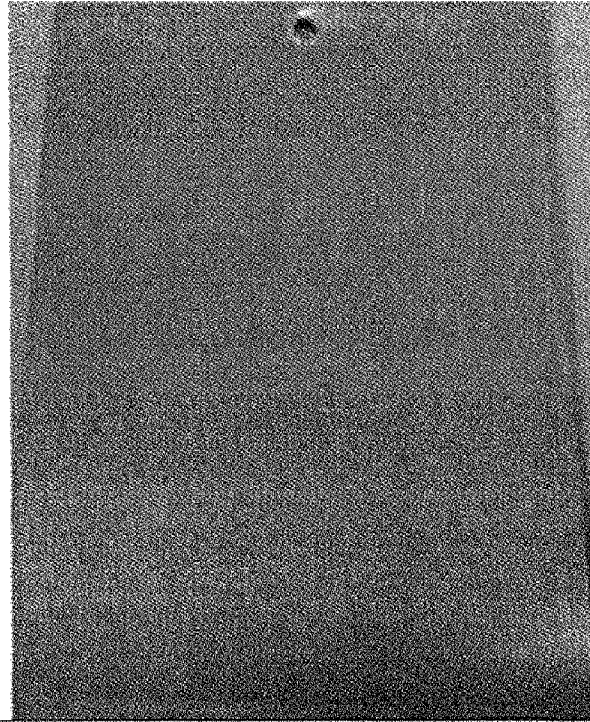
- 20 i)enjuagar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado con agua, preferiblemente con agua desmineralizada; y
ii)secar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado, más preferiblemente secar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado y volver a poner en contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado con una solución acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, lo más preferible secar el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado, volver a poner en
25 contacto el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado con una solución acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10 y, a continuación, secar de nuevo el recubrimiento de conversión de Cr(III) modificado;

en donde preferiblemente la etapa ii) se lleva a cabo en último lugar.

- 30 15. Revestimiento por conversión de Cr(III) modificado sobre aluminio, una aleación de aluminio, aluminio anodizado y/o una aleación de aluminio anodizado, que se puede producir o producido con el método según una de las reivindicaciones 11 a 14.

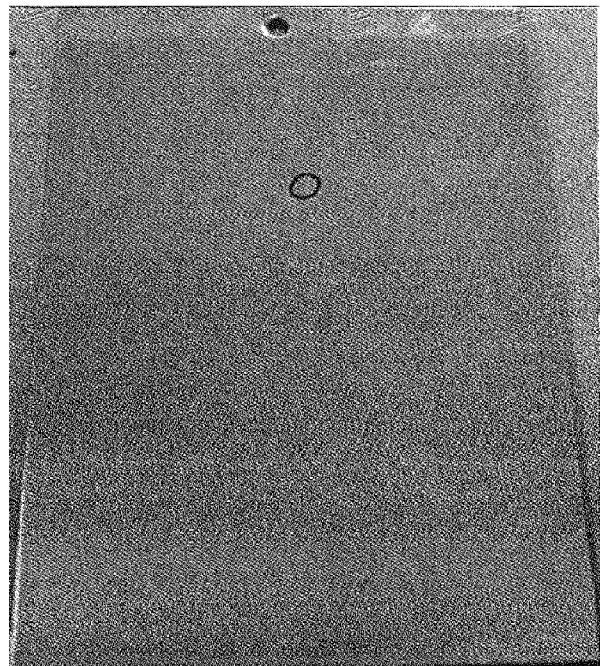
Figura 2

A)



Invención: Ejemplo 4: 168 horas
Sin picaduras

B)



Invención: Ejemplo 4: 312 horas,
1 picadura

Figura 3

	Tiempo antes de pintar	Grosor total de la pintura (µm)	Imprimación de adhesión por vía seca	Adhesión por vía seca del barniz	Imprimación de adhesión por vía húmeda	Adhesión por vía húmeda del barniz
Ejemplo 1	T0	55	0	0	0	0
	T0 + 72h	57	0	0	0	0
Ejemplo 4	T0	51	0	0	0	0
	T0 + 72h	55	0	0	0	0
Alodine 1200	T0	57	0	0	0	0
	T0 + 72h	58	0	0	0	1

Figura 4

