



258049

13 MAR

258049

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
ANCHER PRODUCTS INC., de nacionalidad
americana, domiciliada en AMBLER, Pensil-
vania, (Estados Unidos de America); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RE-
VESTIMIENTOS DE CONVERSION QUIMICA SOBRE
SUPERFICIES DE ALUMINIO".-

.....

Este invento se refiere al arte de producir reves-
timientos de conversión química sobre la superficie del alu-
minio o las aleaciones en las que el aluminio sea el ingre-
diente principal o predominantemente, y afecta primordialmente
a los procesos de revestimiento del aluminio en los que la
superficie del metal es tratada con soluciones acídicas
que contienen compuestos de flúor y cromo hexavalente. El
invento es particularmente útil en el tratamiento de grandes
áreas de superficies de aluminio, en períodos de tiempo re-
lativamente cortos y particularmente bajo condiciones de
carga de baño pesada, esto es, cuando superficies extensas
son tratadas por unidad volumen de baño por unidad de tiempo.



258049

13

En situaciones de esta clase es de la mayor importancia que el baño o solución que se emplee en el proceso se mantenga en adecuada condición operativa y el presente invento tiene como objeto primordial aportar ciertas mejoras en la técnica de la regeneración, con lo que el baño puede mantenerse en condición apropiada para la rápida producción de revestimientos útiles y uniformes, tanto en color como en resistencia a la corrosión, incluso en situaciones en que el baño está sujeto a carga pesada.

La naturaleza y ventajas del invento se comprenderán mejor si se tienen presentes determinadas prácticas anteriores.

Por ejemplo, es bien conocido que pueden producirse sobre superficies de aluminio revestimientos altamente resistentes a la corrosión, así como decorativos, tratando dichas superficies con soluciones acídicas que contienen compuestos de flúor y cromo hexavalente como principales y esenciales ingredientes. (Ha de hacerse observar en este punto que en la presente descripción, sea pre que aparece el término "compuesto de flúor" este designa cualquier composición que contenga un átomo de flúor, se halle o no el flúor presente en forma de flúor simple o compuesto). También es sabido que los revestimientos producidos por soluciones de este tipo pueden mejorarse incluyendo en las soluciones, como agente adicional, algún ferricianuro. Por regla general, la práctica según se lleva actualmente a efecto, comprende la regeneración de las soluciones para el revestimiento o capa con los mismos concentrados que se emplearon en la composición del baño primitivo.



40 Adicionalmente al regenerar tales soluciones, se viene acostu-
brando, cuando es necesario, a añadir de vez en cuando suficiente
ácido mineral, tal como ácido nítrico, para mantener la solu-
ción de revestimiento al grado deseado de ácidos.

45 Desgraciadamente, estas prácticas no siempre han
tenido éxito en conseguir que el baño produzca el deseado
grado de uniformidad en el revestimiento, especialmente en
los procesos que comprenden el tratamiento de extensas super-
ficies de aluminio en períodos de tiempo relativamente cortos.
Este problema ha sido experimentado hasta un grado bastante
50 notable en la producción de bandas, donde los baños de reves-
timiento están sujetos a cargas particularmente pesadas.

Las composiciones de las soluciones de revestimiento
del carácter descrito son bien conocidas en esta industria
y como ejemplo puede hacerse referencia a las patentes
55 de Estados Unidos 2.276.353; 2.507.956; 2.851.305; 2.796.370;
y 2.796.371. Puede observarse en las dos últimas patentes re-
lacionadas que la presencia de iones de hierro o ferricianuro
en el baño mejora de un modo significativo las características
de revestimiento de un baño que consiste principal y esencial-
60 mente en compuestos de flúor y cromo hexavalente. Industrial-
mente, los baños del tipo descrito se han hecho extremadamente
importantes y existe cierto número de materiales disponibles en
el comercio, por medio de los cuales pueden prepararse inicial-
mente las soluciones y regenerarse subsiguientemente. Ejemplos
65 de los que son bien conocidos en la industria se venden bajo
las marcas "ALODINE", "TRIDITE" y "BONDORIT". Las soluciones
de Alodine para este fin se conocen como Alodine 600 y Alodine



1200, la Irídite es conocida como Irídite 14 e Irídite 14-2 y la
bonbrite se conoce como Bonbrite 721, y todas ellas se componen
70 principalmente y esencialmente de cromo hexavalente, un compuesto de
fluor que contiene una sal, ya sea simple o compleja, y un
cianuro seleccionado en la clase consistente en ferro y ferri-
cianuros, junto con ácidos minerales en la proporción necesaria
para producir el grado deseado de pH en el baño de revestimiento.

75 Las prácticas de la industria a que se ha hecho refe-
rencia han dado frecuentemente como resultado la producción
de capas no uniformes, tanto en aspecto como en resistencia a
la corrosión, especialmente cuando las soluciones de revestimiento
se emplean en el tratamiento de una larga sucesión de superficies
80 de aluminio en períodos de tiempo relativamente cortos.

La presente invención supera las anteriores dificultades
y se basa en el descubrimiento de que, si las soluciones para
el revestimiento del tipo descrito se regeneran de vez en cuando
por reponer el contenido de cromo hexavalente hasta el nivel
85 deseado, y, además, se añade el fluoruro y el ferricianuro al
baño en una relación definida respecto a la cantidad de cromo hexa-
valente que se añade, es posible mantener el baño en tal condición
que producirá capas o revestimientos uniformemente coloreados y
uniformemente resistentes a la corrosión, incluso en situaciones
90 en las que se trate una larga sucesión de superficies de alumi-
nio durante períodos de tiempo relativamente cortos. Por otra
parte, en la reposición o regeneración del contenido de fluoruro
hecho hallado que es necesario emplear un fluoruro, sin tener en
cuenta si el baño se constituyó originalmente con fluo-
95 ruros compuestos o simples. Específicamente, en el presente invento

258049 13



100 el fluoruro que se añade al baño debe añadirse en forma de ácido hidrofluórico o un álcali o sal cáónicas de tal ácido, y la adición ha de hacerse en una cantidad de 0,4 a 2 partes de fluoruro por la parte mencionada para cada parte de cromato añadido (calculado como CrO_3).

105 Cuando el origen del fluoruro es ácido hidrofúrico, los mejores resultados se obtienen añadiendo de 0,5 a 0,75 partes de fluoruro por cada parte de cromato. En general, si el ácido hidrofúrico es la fuente del fluoruro, no habrán de añadirse más de 0,8 partes de F por cada parte de cromo hexavalente.

además, cuando el fluoruro se introduce por adiciones de álcali o sales cáónicas, los mejores resultados se obtienen añadiendo 0,75 a 1,25 partes de sal por cada parte de cromato añadido.

110 Si se añade menos de 0,5 partes de fluoruro por cada parte de cromo hexavalente (calculado como CrO_3) se observará que la uniformidad de las capas producidas por el baño será pronto imperfecta o se producirán revestimientos no visibles. Cuando la cantidad de fluoruro añadido es mayor de 1 a 2 partes por cada parte de cromo hexavalente añadido, el color de la capa
115 se hace gradualmente más claro, hasta que llega a producirse un revestimiento no visible.

120 En los casos en que se desean colores más bien brillantes en el revestimiento, el baño deberá contener también ferricianuro y al reponer este ingrediente habrá de añadirse por lo menos 0,05 partes de ferricianuro y, de preferencia, de 0,2 a 1 parte de ferricianuro por cada parte de cromato que se añade al baño. Cuando se añade menos de 0,05 partes de ferricianuro, el color aplicado al revestimiento se hará, después de un periodo de tiempo más y más claro y el peso del revestimiento

73



125

irá día inmuyendo gradualmente. Aún cuando acabados de incluir un máximo de 1 parte como límite de potencia en la cantidad de fertilizante aplicado, hemos de decir que tal límite se dicta por razones de economía más que por necesidad, ya que el uso de más de 1 parte no parece dañar el proceso o los resultados obtenidos, de ninguna manera.

130

Es obvio que resulta esencial el controlar la acidez en este invento. Esto puede hacerse totalmente o en parte mediante la regeneración o reposición del contenido de cromo hexavalente como ácido crómico y del contenido de flúor como ácido hidrofluórico o una simple sal del mismo. Por regla general el método preferido de controlar el pH del baño es mediante el uso de ácido crómico (CrO_3) y ácido hidrofluórico, pero en situaciones en que ello no es efectivo, puede añadirse cierta cantidad de ácido mineral, preferiblemente ácido nítrico en el volumen que se precise para mantener el grado deseado de acidez.

135

140

145

150

Las soluciones regeneradas conforme a las instrucciones que anteceden pueden revestir e tensar áreas de superficie de aluminio con un notable grado de uniformidad, tanto por lo que se refiere al color como a la resistencia a la corrosión, y esto en períodos de tiempo relativamente cortos, durante una operación continua. Como hecho real, diremos que se han llevado a efecto baños de revestimiento, regenerados según queda descrito, en operaciones sustancialmente continuas y en condiciones de carga de baño extremadamente pesada, en la cobertura de millones, literalmente, de pies cuadrados de aluminio, y los revestimientos producidos han sido de calidad notablemente uniforme en todos sus puntos, tanto en lo referente al color como a la resistencia a la corrosión.

155

Citaremos ahora algunos ejemplos específicos.



258045 13 MAR 1963

utilizando electrolitos disponibles en el comercio, se preparó un baño conforme a las prácticas anteriormente seguidas y la solución resultante tenía la siguiente composición, que, para mejor orientación, designaremos como

BANÑO ENVI. I

160

ácido crómico (CrO_3)	4,5 gramos
Fluoborato sódico ($KaBF_4$)	6,0 gramos
Fluocirconato potásico (K_2ZrF_6)	1,65 gramos
Ferricianuro potásico ($K_3Fe(CN)_6$)	2,55 gramos
165 agua, para completar	1 litro

El antedicho baño, según se preparaba inicialmente, tenía un pH de 1,5 y se empleó para revestir piezas de aleación de aluminio (3S) utilizando un tiempo de inmersión de 1 minuto, a la temperatura ambiente. El baño produjo

170

una capa de revestimiento fuertemente resistente a la corrosión y que presentaban un hermoso color oro oscuro. A continuación, se pasaron por este baño una serie de bandas de aluminio en espiral, en rápida sucesión, también a la temperatura ambiente hasta que quedó revestido un total de

175

40 pies cuadrados de superficie de aluminio. La solución de revestimiento fue estabilizada y se efectuó la reposición o regeneración después de haber revestido cada 10 pies cuadrados de aluminio conforme a las directrices del fabricante y a las prácticas ya existentes, y al mismo tiempo se reajustó el pH

180

con pequeñas adiciones de ácido nítrico para mantener el mismo en su valor original, precisamente. No obstante, cuando se había



- 6 -

253049

13 MAY.

operado ya sobre los 40 pies cuadrados de superficie de aluminio, y después de solo cuatro operaciones de regeneración, los revestimientos producidos por el baño disminuyeron grandemente en intensidad de color y eran obviamente inferiores a las capas producidas por el baño preparado inicialmente.

Para contrastar lo antedicho con las mejoras del presente invento, se preparó otro baño de idéntica composición al ya citado, cuyo baño, inicialmente, y bajo las mismas condiciones referidas, produjo revestimientos de fuerte color oro oscuro. Pero este baño se regeneró conforme a las enseñanzas del invento aquí revelado. Es específicamente, por cada 10 pies cuadrados de superficie revestida, se restauró el baño hasta su contenido original de cromo hexavalente, y, al mismo tiempo, por cada parte de cromo añadida, se añadió 0,5 partes de fluoruro en forma de ácido hidrófluórico y 0,6 partes de ferri-cianuro. Cuando fué necesario se reguló la acidez del baño hasta su valor original con adecuadas adiciones de ácido nítrico. Una vez manipulado el baño en esta forma, produjo revestimientos uniformemente coloreados incluso después de haber actuado sobre 100 pies cuadrados de superficie de aluminio por litro de volumen de baño. De hecho, el revestimiento producido sobre el centenar de pies cuadrados fué prácticamente idéntico al primer revestimiento producido por el baño.

En la comparación que acaba de darse, se hicieron ciertas incisiones del peso de la capa de revestimiento, y una vez realizada la operación conforme a las prácticas existentes, después de actuar sobre 40 pies cuadrados, se halló que los cuarenta pies cuadrados de superficie tenían un peso de revestimiento de aproximadamente 23% menos que el peso de la capa



258049

13 MAR 1953

215

originalmente producido por el baño, en tanto que, operando conforme al método del presente invento, el peso del revestimiento sobre el centenar de pies cuadrados fue prácticamente idéntico al peso del revestimiento producido sobre el primer pie cuadrado.

Otros ejemplos aún del procedimiento objeto de este invento se hallarán en los experimentos que siguen:

EL EJEMPLO II

220

Se preparó un baño de revestimiento sobre aluminio compuesto de los siguientes constituyentes:

225

Ácido crómico (CrO_3)	5 gramos
Ferricianuro potásico ($K_3Fe(CN)_6$)	0,60 gramos
Ácido hidrófluórico (HF)	1,95 gramos
Agua para componer	1 litro

230

Este baño según se preparó inicialmente, tenía un pH de 1,5 y se empleó en revestir planchas de aleación de aluminio (3S) mediante un ciclo de inmersión de 1 minuto, a la temperatura ambiente. Las planchas inicialmente tratadas poseían un color oro oscuro uniforme y sus revestimientos tenían un peso de 80 mg/pie cuadrado.

235

A continuación se procedió con una serie de bandas de aluminio en espiral, que se introdujeron en rápida sucesión en este baño, a la temperatura ambiente, hasta cubrir un total de 100 pies cuadrados de superficie de aluminio. Se analizó la solución del revestimiento y se reusó o se reemplazó cada 20 pies cuadrados con CrO_3 , una mezcla de NaF y



13 MAR

240 HF en la razón molar de 2 partes de K por 1 parte de Na y
 $K_3Fe(CN)_6$. Las razones de las materias de regeneración fu ron:
 CrO_3 : F- (usar 4 mezclas 2 KF) : $K_3Fe(CN)_6$ = 1 : 1 :
 0,12. Se reguló el pH al grado deseado de 1,5 a 1,7 empleando
 245 poco a poco incrementos de ácido nítrico concentrado. Las plan-
 chas de aluminio bañadas en esta fórmula durante 1 minuto,
 regenerado del modo mencionado, aparecieron completamente con-
 sistentes en uniformidad de color. Los pesos de la capa desde
 el principio hasta el final, así como el color, eran prácticamen-
 te uniformes.

250

EXPERIMENTO III

Se preparó un baño de revestimiento sobre aluminio,
compuesto de los siguientes constituyentes:

255	Acido crómico (CrO_3)	5,0 gramos
	Pentacianuro potásico ($K_3Fe(CN)_6$)	0,6 gramos
	Acido hidrófluórico (HF)	1,05 gramos
	Agua, para componer	1 litro

260 Este baño según se preparó inicialmente poseía un
 pH de 1,5 y se empleó en revestir planchas de aleación de
 aluminio (3S) en un ciclo de inmersión de 1 minuto, a la tempe-
 ratura ambiente. Las planchas inicialmente tratadas presenta-
 ban un color oro oscuro y el peso de sus revestimientos era
 aproximadamente de 80 mg/pie cuadrado.

265 A continuación se procedió con una serie de bandas
 de aluminio en espiral que se introdujeron en el baño en
 rápida sucesión, a la temperatura ambiente, hasta revestir
 un total de 100 pies cuadrados de superficie de aluminio. Se
 ensayó la solución del revestimiento y se repuso o regeneró cada



25 804 9

3 MAY 1943

270

20 pies cuadrados con CrO_3 , F (como HF) y $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en la razón de 1 : 0,5 : 0,12 en peso. No se añadió ácido nítrico durante este proceso, puesto que se vio que el pH permanecía constante.

El pH final fué 1,5. Las planchas de aluminio recubiertas durante un minuto en este baño, regenerado del modo antedicho aparecieron completamente constantes en cuanto a uniformidad de color.

275

. - . N O T A . - .

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

280

1.- Procedimiento para la producción de revestimientos de conversión química sobre superficies de aluminio, caracterizado porque una sucesión de superficies de aluminio, la superficie se trata con una solución ácida acuosa que esté esencialmente constituida por un compuesto de flúor y como hexavalente, compensando la restauración o reposición periódica del contenido de cromo hexavalente de la solución hasta el nivel deseado y la reposición del contenido de flúor por adición de fluoruro simple de la clase consistente en ácido hidrófluórico y álcali y sales amónicas del mismo, siendo la cantidad de fluoruro de dicha clase que se añade de 0,4 a 2 partes por cada parte de cromo (calculado como CrO_3).

285

290

2.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado porque el fluoruro es añadido como ácido hidrófluórico en una cantidad de 0,5 a 0,8 partes por cada parte de cromo añadido.

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores

258049

- 12 -

258049



13 MAY. 1960

295

caracterizado porque el fluoruro se añade como sal de la clase citada en una cantidad de 0,75 partes a 1,25 partes por cada parte de cromato añadida.

300

4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución contiene también ferricianuro como agente de adición y en el que dicho agente se agrega añadiendo de 0,05 a 1 partes del mismo por cada parte de cromato añadiendo.

305

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución contiene también ferricianuro como agente de adición y en el que dicho agente se agrega añadiendo de 0,2 a 1 partes del mismo por cada parte de cromato añadido.

6.- PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN DE DIFENILAMINOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA SOBRE SUPERFICIES DE ALUMINIO.

310

Tal como se describe y reivindica en la presente memoria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAY. 1960

Caro