

344841

PATENTE DE INVENCION

N/Dossier 377/67

344841



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la aplicación de
revestimientos sobre aluminio y sus alea
ciones"

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

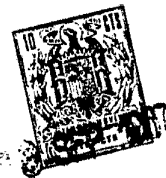
Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, residente
en 40-42 Chance-Milly, 92 CLICHY, Francia.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

En el tratamiento químico de la superficie de los metales con ayuda de soluciones que contienen cromo hexavalente, se obtienen aguas de enjuague que es necesario hacer inofensivas, dada la toxicidad extrema del ácido crómico. A tal efecto, se realiza en el agua usada

5.

- 2 -
344841



una reducción al estado de sal de cromo (III), particularmente menos tóxica, y a continuación se precipita ésta eventualmente. Como reductores, se utilizan por ejemplo anhídrido sulfuroso, sulfito sódico, bisulfito sódico o metabisulfito sódico.

5. También se conocen procedimientos denominados de depuración directa en los cuales se evita pura y simplemente la formación de aguas usadas que contengan ácido crómico. Para llegar a ello, en lugar de enjuagar con
10. agua pura las piezas cargadas de la solución de tratamiento que contiene cromo hexavalente, se las sumerge directamente en una solución de depuración que contiene un reductor apropiado, por ejemplo, ácido sulfuroso o un bisulfito, o bien se vierte esta solución sobre las piezas o
15. se las riega. Así, el líquido de tratamiento se hace menos tóxico sobre las piezas mismas. A continuación, se enjuagan las piezas con agua corriente pura. Dado que, en este enjuague, se separan solamente de la superficie de la piezas restos inofensivos de solución, las aguas
20. de enjuague que fluyen a continuación permanecen exentas de toxicidad. Cuando se ha usado la solución de depuración, se la evacúa y neutraliza. En general, es conveniente comenzar por escurrir las piezas retiradas del baño químico de tratamiento de superficie. Eventualmente, antes de aplicar la solución de depuración, se puede también efectuar un enjuague intermedio en agua inmóvil. Este enjuague fijo puede servir para compensar las pérdidas del baño. Tales procedimientos de depuración directa constituyen una solución particularmente ventajosa del problema de las aguas usadas.
- 25.
- 30.



344841

- Se ha comprobado ahora que, cuando se aplica esta depuración directa a superficies de aluminio que han sido tratadas por soluciones acuosas ácidas conten-
tivas de iones fosfato, iones fluoruro e iones cromo
5. hexavalentes para formar un revestimiento, ejerce una acción desfavorable sobre la capa formada. Se ha obser-
vado en efecto que si se aplican soluciones ácidas que contienen compuestos azufrados y oxigenados que ejercen una acción reductora sobre los compuestos de Cr (VI),
10. por ejemplo el bisulfito sódico, disminuye la adherencia de los revestimientos de cromato a medida que se prolonga el paso a través del baño de depuración. Las ca-
pas de revestimiento, inicialmente de color verde oscuro, son parcialmente verde claro tras la aplicación de
15. la solución de depuración. Al secarse, las partes verde claro se convierten en polvorientas. Incluso en ocasiones, pueden levantarse fácilmente por frotación y descu-
brir el metal subyacente. Se precisa pues un procedimien-
to que no presente en inconveniente citado.
20. El invento se refiere a un procedimiento de apli-
cación de revestimientos sobre aluminio o aleaciones de aluminio en el cual se tratan las superficies por una so-
lución ácida acuosa que contiene iones fosfato, iones e
25. fluoruro e iones cromo hexavalentes, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que, después de la formación de la capa, se ponen en contacto las superfi-
cias con una solución ácida acuosa que contiene compues-
tos azufrados oxigenados que ejercen una acción reductora sobre los compuestos de Cr (VI) e iones de uno o varios
30. elementos siguientes: berilio, calcio, boro, aluminio,



344841

cerio, torio.

5. De forma sorprendente, se ha comprobado que las soluciones de depuración utilizadas en el procedimiento según el invento no dan lugar a las perturbaciones mencionadas, de suerte que se puede sacar provecho de las ventajas de la depuración directa incluso en la formación de capas de cromato verde.

10. Los iones de los elementos antedichos pueden introducirse en las soluciones en forma de compuestos suficientemente solubles en las mismas. Los nitratos o sulfatos se consideran muy apropiados en general.

15. Se utilizan con preferencia soluciones que contienen iones aluminio puesto que su eficacia es particularmente buena y las sales de aluminio apropiadas se encuentran fácilmente y a buen precio.

La concentración de los iones de los elementos indicados en las soluciones según el invento, representa, con preferencia 5-50 milivalencia por litro aproximadamente, preferentemente 8-30 milivalencias por litro.

20. Las proporciones de compuestos azufrados oxigenados que se introducen en las soluciones para eliminar el cromo hexavalente se hallan generalmente comprendidas entre 0,5 y 3 g/l, calculados en NaHSO_3 . Los compuestos azufrados oxigenados eficaces son, por ejemplo, el ácido

25. sulfuroso, los sulfitos, los bisulfitos, los hipodisulfitos (ditiionitas) o los hiposulfitos. Dado que la reducción del cromo no se realiza a una velocidad suficiente más que para un valor pH inferior a 6 aproximadamente, hace falta regular por consiguiente el valor pH de las

30. soluciones añadiendo eventualmente ácidos o álcalis.

344841



SEP 1961

También pueden añadirse tensioactivos a las soluciones de depuración para disminuir la cantidad de disolvente arrastrado por las piezas.

5. Los ejemplos no limitativos siguientes se facilitan a título de ilustración del invento.

EJEMPLO 1

10. Se desengrasan con un detergente moderadamente alcalino varias series de placas de aluminio de calidad ALMg 3 F 18 (según la norma DIN 1783), se decapan las superficies respectivas durante dos minutos y medio a 50°C en una solución de NaOH al 5% y se enjuagan. A continuación se pasivan las placas a temperatura ambiente en una solución de ácido nítrico al 15% y se enjuagan de nuevo. Se efectúa el cromado por inmersión de dos minutos y medio a 45°C en una solución que contiene 21,1 g/l de P₂O₅, 10,0 g/l de CrO₃ y 2,72 g/l de HF. Tras haber retirado del baño las placas cromadas, se ponen en contacto, por una parte, con agua pura y, por otra parte, con diferentes soluciones acuosas de depuración,
15. más particularmente sumergiendo las placas durante treinta segundos a 20°C. Las soluciones de depuración presentan cada una una proporción de NaHSO₃ de 1 g/l. Además, se les añade 60 cm³/l de baño de cromado que presenta la composición indicada más arriba a fin de tener en cuenta así la proporción que existe después de cierta utilización del baño de depuración, se añaden entonces a las soluciones los aditivos respectivos indicados en la tabla I. Las cantidades de aditivos introducidas corresponden a 8 milivalencias por litro.
20. Después de haber aplicado el enjuague con agua
- 25.
- 30.



344841

o con las soluciones de depuración respectivas, se lavan con agua las placas, se las deja escurrir un poco, y se las seca después durante ocho minutos a 85°C.

- Para verificar la adherencia de la capa de cromato, se limpian las placas con un trapo de lino aplicando una ligera presión. Los resultados de esta prueba de limpieza figuran en la tabla I. La indicación "muy reducida" quiere decir que la posibilidad de eliminación de la capa es de 1 a 10% (del espesor primitivo de la capa). La indicación "reducida" indica una eliminación de 11 a 30%. La indicación "media" se refiere a una eliminación de 31 a 70%. La indicación "fuerte" significa una eliminación de 71 a 90% y la indicación "muy fuerte" una eliminación de 91 a 100%. La tabla indica también el valor pH de las soluciones de depuración (medido con un electrodo de vidrio).
5. Las placas enjuagadas con agua pura para fines de comparación presentan revestimientos de color verde que poseen un peso aproximado de 5 g/m². La adherencia de las capas de cromato es buena y su posibilidad de eliminación por limpieza es muy reducida.
- 10.
- 15.
- 20.



344841

TABLA I

	<u>Aditivo</u>	<u>Cantidad g/l</u>	<u>valor pH</u>	<u>Posibilidad de eliminación del revestimiento por limpieza</u>
5.	Nada	-	2,4	muy fuerte
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,95	2,4	media
	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,75	2,2	reducida
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0,89	2,1	muy reducida
	$\text{Ce}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,16	2,1	reducida
10.	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,18	2,1	muy reducida
	$\text{B}(\text{OH})_3$	0,17	2,4	reducida

EJEMPLO 2

15. Se estudia la influencia de la concentración de los compuestos añadidos para mejorar la adherencia. Se tra-
tan como en el ejemplo 1 chapas del mismo género. Después
del cromado, se aplican de nuevos baños de depuración que
contienen 1 g/l de NaHSO_3 y 60 cm³/l de baño de cromado. A
esta solución de base, se le añade entonces nitrato cálcico
20. o sulfato de aluminio en grandes cantidades, como se in-
dica en la tabla II. Los resultados obtenidos, en lo que
respecta a la adherencia, se indican en la tabla II.

TABLA II

	<u>Aditivo</u>	<u>Cantidad g/l</u>	<u>Concentración milivalencias/l</u>	<u>Posibilidad de eliminación del revestimiento por limpieza</u>
25.	Nada	-	-	muy fuerte
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,35	3	muy fuerte
	"	0,59	5	fuerte
	"	0,95	8	media
30.	"	3,54	30	muy reducida

3448418 SEP 1951



TABLA II (continuación)

	<u>Aditivo</u>	<u>Cantidad g/l</u>	<u>Concentración milivalencias/l</u>	<u>Posibilidad de eliminación del revestimiento por limpieza</u>
5.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,33	3	media
	"	0,56	5	reducida
	"	0,89	8	muy reducida
	"	0,34	30	muy reducida

EJEMPLO 3

10. Se tratan previamente, como en el ejemplo 1, placas del mismo género y se cromatan. Tras el cromado, se su mergen las placas treinta segundos a 20°C en baños de depuración que contienen 1 g/l de $NaHSO_3$ y 60 cm³/l de baño de cromado más los compuestos respectivos indicados en la
15. tabla III. A continuación, se enjuagan las placas de la forma indicada en el ejemplo 1, y se secan. La tabla III indica la posibilidad de eliminación de los vevestimientos de cromato en función de los aditivos introducidos en los baños de depuración.

20.

TABLA III

	<u>Aditivo</u>	<u>pH</u>	<u>Posibilidad de eliminación del revestimiento por limpieza</u>
	Nada	2,4	muy fuerte
25.	0,75 g/l $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ +		
	0,95 g/l $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2,5	muy reducida
	0,95 g/l $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ +		
	0,89 g/l $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	2,2	muy reducida
	0,17 g/l $B(OH)_3$ + 0,89 g/l		
30.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	2,2	muy reducida



344841

8 SEP 1967

Bien entendido, el invento no se limita a las formas de realización descritas, que han sido facilitadas solamente a título de ejemplos.

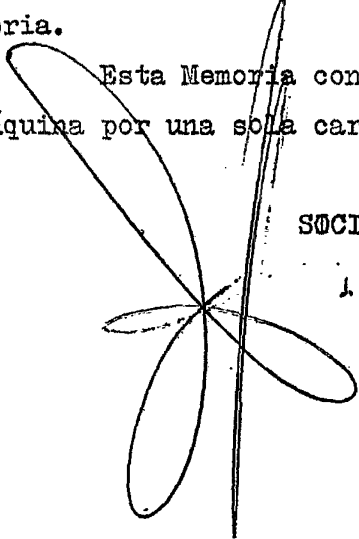
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº M 70 865 VIb/48d I de 9 septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACION DE REVESTIMIENTOS SOBRE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1.- Procedimiento para la aplicación de revestimientos sobre aluminio y sus aleaciones en el cual se tratan las superficies por una solución ácida acuosa que contiene iones fosfatos, iones fluoruro e iones como hexavalentes, caracterizado porque, tras la formación
25. de la capa, se ponen en contacto las citadas superficies con una solución ácida acuosa que contiene compuestos azufrados oxigenados, que ejercen una acción reductora sobre los compuestos de Cr hexavalentes, e iones de uno o varios elementos elegidos del grupo consistente en berilio, calcio, boro, aluminio, cerio y torio.
- 30.

34484 1 8 SEP 46



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies de revestimiento se ponen en contacto con una solución que contiene iones aluminio.
- 5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la concentración de los citados iones en dicha solución se halla comprendida entre 5 y 50 milivalencias por litro, con preferencia entre 8 y 30 milivalencias por litro.
- 10. 4.- Procedimiento para la aplicación de revestimientos sobre aluminio y sus aleaciones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15. Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.



Madrid, 8 SEP 1967
SOCIETE CONTINENTALE PARKER.
J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Rutz