

346372

P. 36.498.-

M & T Case 653--Spain

Memoria descriptiva

6 DIC. 1967



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ALUMINIO METALICO O ALEACIONES DEL MISMO" (Clase Internacional G23b)

30.11.67



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir revestimientos resistentes a la corrosión, sobre aluminio y aleaciones de aluminio, como metal de base. Más en particular, se refiere a un baño y procedimiento para producir revestimientos incolores sobre la superficie de aluminio o aleaciones de aluminio, como metal de base.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, algunos metales, incluyendo el aluminio, han venido siendo revestidos con amplia variedad de revestimientos, cuyo fin es proteger la superficie del aluminio metálico durante el contacto con ambientes corrosivos. Típicamente, estos revestimientos (que pueden ser revestimientos por conversión de revestimientos de cromato) han resultado ser satisfactorios para muchos fines; sin embargo, hasta ahora no ha sido posible preparar un revestimiento para aluminio, o aleaciones a base de aluminio, que sea incoloro y esencialmente transparente. Más en particular, no ha sido posible hasta ahora preparar una superficie de aluminio revestidos que conserve sustancialmente todo el color y lustre del metal de base original, aluminio.

Un objeto de la invención es proporcionar un baño acuoso que se puede usar para formar, sobre aluminio o aleaciones de aluminio, un revestimiento que es esencialmente incoloro. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para revestir aluminio o sus aleaciones, con un revestimiento que puede ser incoloro y esencialmente transparente. Otros objetos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica, por examen de la descripción siguiente.

346372



Según ciertos de sus aspectos, el baño acuoso de la invención para revestir aluminio, o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, puede consistir esencialmente en lo siguiente:

5	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>	<u>Preferida, g/litro</u>
	Acido crómico CrO_3	2 - 12	6
	Ión fosfato PO_4^{3-}	0,6 - 6	1,4
	Ión fluoruro F^-	0,6 - 8	2
	Borato BO_3^{3-}	0,5 - 50	2

10 teniendo dicho baño un pH electrométrico de 0,8 a 1,6

El ácido crómico que puede estar presente en el baño acuoso de la invención se puede usar en forma pura o comercial, conteniendo sustancialmente 100% de ácido crómico CrO_3 . También puede ser posible usar como materia prima un dicromato de metal alcalino, tal como dicromato sódico o dicromato potásico. Estos, bajo las condiciones de pH reinantes en el baño (según se expone más adelante), son convertidos en ácido crómico, no habiendo ión dicromato en el baño en funcionamiento. Cuando el ácido crómico se ha de obtener por conversión de dicromato en el baño, se prefiere usar dicromato potásico. Preferiblemente se proporcionará ácido crómico como CrO_3 , en cantidad de 2 a 12 g/litro, preferiblemente 6 g/litro. Cuando se emplea dicromato como fuente de ácido crómico, se pueden emplear cantidades equivalentes.

25 El ión fosfato PO_4^{3-} se puede añadir al baño acuoso en cantidad suficiente para producir de 0,6 a 6 g/litro, preferiblemente 1,4 g/litro. El ión fosfato se puede proporcionar en forma de ácido fosfórico H_3PO_4 , ya sea en for

30.11.67

- 3 - 346372



ma anhídrica o, preferiblemente, en forma de solución acuosa al 85%. También se puede proporcionar el ión fosfato, por ejemplo, usando fosfato monosódico, fosfato monopotásico, fosfato disódico, fosfato dipotásico, fosfato diamónico, etc. Preferiblemente, el ión fosfato será proporcionado en forma de ácido fosfórico al 85%, produciendo de 0,6 a 6 g/litro, preferiblemente 1,4 g/litro de ión fosfato PO_4^{3-} , en el baño acuoso.

El ión fluoruro F^- que se puede usar en el baño acuoso de la invención se puede proporcionar, por ejemplo, en forma de ácido fluorhídrico HF o fluoruros de metal alcalino, tal como fluoruro potásico KF, fluoruro ácido potásico KHF_2 , fluoruro sódico NaF, fluoruro ácido sódico NaHF_2 , fluoruro amónico NH_4F . Preferiblemente, el fluoruro será proporcionado como fluoruro potásico KF. El ión fluoruro F^- puede estar presente en el baño en cantidad de 0,6 a 8 g/litro, preferiblemente 2 g/litro.

Se puede añadir ácido bórico H_3BO_3 a los baños acuosos de la invención. Se pueden emplear otras fuentes de ión borato BO_3^{3-} que tengan la solubilidad requerida para proporcionar iones borato. Entre otros materiales, pueden ser típicos los fosfoboratos: fosfoborato sódico, fosfoborato potásico o fosfoborato amónico. El ión borato BO_3^{3-} puede estar presente en el baño en cantidad de 0,5 a 50 g/litro, preferiblemente 2 g/litro. La fuente preferida de borato puede ser el ácido bórico.

La disolución de los componentes indicados en el baño acuoso puede proporcionar normalmente un baño que tenga un pH electrométrico de 0,8 a 1,6 típicamente 1,2. Si se desea, el pH se puede mantener en este intervalo por



adición al baño de un ácido tal como ácido nítrico o ácido fluorhídrico, o por adición de un carbonato tal como carbonato sódico. Normalmente puede no ser necesario modificar el pH, hallándose que se puede conseguir normalmente el pH por disolución de los ingredientes indicados, en agua.

Según ciertos de sus aspectos, puede ser deseable preparar una mezcla que puede ser añadida a agua, para formar un baño acuoso (o un concentrado que se puede diluir para formar un baño acuoso) que se puede usar en la práctica del procedimiento de la invención. Tipicamente, tal mezcla puede contener lo siguiente, donde las partes son partes en peso:

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, partes</u>	<u>Preferida, partes</u>
15	Acido crómico CrO_3	2 - 12	6
	Ión fosfato PO_4^{3-}	0,6 - 6	1,4
	Ión fluoro F^-	0,6 - 8	2
	Borato BO_3^{3-}	0,5 - 50	2

formando dicha mezcla, por adición a 1 litro de agua, un baño que tiene un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

La mezcla preferida que se puede añadir a un baño acuoso para formar un baño adecuado para ser usado en la invención, puede contener lo siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>	<u>Preferida, g/litro</u>
25	Acido crómico CrO_3	2 - 12	6
	Acido fosfórico H_3PO_4	0,6 - 6	1,5
	Fluoruro de metal alcalino KF	1 - 12	3
30	Acido bórico H_3BO_3	0,5-50	2

30.11.67

- 5 - 346372



teniendo dicho baño un pH electrométrico de 0,8 a 1,6, preferiblemente 1,2.

5 Típicamente, la anterior mezcla seca puede ser manipulada o almacenada como concentrado húmedo, por adición a agua en cantidad suficiente para disolver a los ingredientes, y el cual concentrado se ha de añadir a un medio acuoso para formar un baño que contenga los ingredientes en las concentraciones deseadas, expresadas en gramos por litro (g/litro).

10 El metal que puede ser tratado en la práctica de la invención puede ser aluminio, según se dispone del mismo en el comercio, ya sea en forma pura, aproximándose al 100% de contenido de aluminio metálico, o de aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, es decir, que tengan típicamente al menos aproximadamente
15 40% de aluminio, más corrientemente de 80 a 90% de aluminio. Se pueden emplear metales tales como acero que tengan una capa superficial de aluminio, depositada, por ejemplo, tal como por deposición de vapor.

20 Son aleaciones de aluminio típicas que se pueden tratar según el procedimiento de la invención, aquellas que contienen diversas proporciones de otros metales, incluyendo cobre, cromo, cinc, níquel, magnesio, silicio y manganeso. Una aleación típica de aluminio es, por ejemplo, la
25 identificada comercialmente como aleación de aluminio nº 1100, que contiene más de 99% de aluminio.

Una segunda aleación típica de aluminio es, por ejemplo, la identificada comercialmente como aleación de aluminio nº 5052, que tiene las siguientes composiciones:



	<u>%</u>
Aluminio	97,25
Magnesio	2,5
Cromo	0,25

5 Las siguientes son otras aleaciones de aluminio típicas:

No. 5080

	<u>%</u>
Aluminio	94,05
10 Manganeseo	0,45
Magnesio	4,0
Silicio	0,4
Hierro	0,50
Cobre	0,10
15 Cromo	0,25
Cinc	0,25

No. 2024

	<u>%</u>
Aluminio	92,05
20 Magnesio	1,5
Cromo	0,1
Cobre	4,5
Hierro	0,5
Silicio	0,5
25 Manganeseo	0,6
Cinc	0,25

En la práctica del procedimiento de la invención, el aluminio o aleación del mismo a tratar puede ser limpiado

30.11.67

- 7 - 346372



preferiblemente. En la limpieza se puede incluir el poner el aluminio metálico, o aleación del mismo, en una operación de desengrasado con vapor, usando típicamente tricloroetileno. El metal, o aleación del mismo, puede ser
5 luego limpiado otra vez, preferiblemente, en un limpiador alcalino acuoso, típicamente por inmersión en una solución acuosa de 0,5 a 5%, por ejemplo 0,5%, de hidróxido sódico, ortofosfato sódico, carbonato sódico o mezclas de ellos.

10 Preferiblemente, el aluminio metálico así limpiado se puede aclarar con agua fría a una temperatura de 20 a 60°C, por ejemplo 60°C, durante de 5 a 20 seg, por ejemplo 10 seg, lo cual puede eliminar sustancialmente todo el limpiador alcalino.

15 El aluminio metálico así tratado, que puede estar en forma de fleje o chapa, o preferiblemente de fleje continuo, puede ser después sumergido o llevado continuamente por el baño acuoso de revestimiento de la invención. Preferiblemente, el aluminio metálico puede ser sumergido
20 en la solución durante de 1 a 60 seg, preferiblemente aproximadamente 16 seg, durante el cual tiempo la solución puede ser mantenida a una temperatura de aproximadamente 20 a 80°C, preferiblemente 65°C.

25 Durante la inmersión en el baño acuoso, la solución puede ser agitada. Si se desea, la solución puede ser, como alternativa, aplicada a pincel o pulverizada sobre el aluminio metálico.

30 Durante el contacto con el baño acuoso, el aluminio metálico puede quedar revestido con un nuevo revestimiento, que tiene típicamente un peso de revestimiento de 40

a 200 mg/m², por ejemplo 55 mg/m² (es decir, miligramos por metro cuadrado). Una característica particular de la invención es que el revestimiento que puede ser obtenido así se caracteriza por la ausencia sustancial de color, y normalmente puede ser esencialmente transparente. De hecho, en la mayoría de los casos, puede que por examen visual superficial del aluminio no se observe la presencia de un revestimiento; y se puede hallar que el lustre y color del aluminio pueden presentar sustancialmente el mismo aspecto que antes de revestir.

Preferiblemente, el aluminio así tratado puede ser aclarado por contacto con agua a de 20 a 40°C, por ejemplo 20°C, durante de 5 a 20 seg, preferiblemente 10 seg, seguido por un aclarado con agua caliente, con agua a de 60 a 90°C, por ejemplo 80°C, durante de 5 a 20 seg, por ejemplo 10 seg. El aclarado con agua caliente y fría se puede efectuar por pulverización, inmersión, etc.

Se puede hallar que el nuevo aluminio revestido de la invención se puede caracterizar particularmente por su gran resistencia a ambientes corrosivos, y por su gran grado de adhesión al metal de base. En un ensayo que indica la extraordinaria adhesión del revestimiento de la invención, se puede dividir en dos porciones un panel de aleación de aluminio nº 1100: una porción del panel puede ser revestida según el procedimiento de la invención. Luego se puede sumergir toda la pieza en agua corriente hirviendo, durante 15 min. Al cabo de este tiempo, se puede hallar que la porción que no había sido revestida con el nuevo revestimiento de la invención puede tener un color negro. En contraste, puede hallarse que la porción que fué revestida

30.11.67



con el nuevo revestimiento de la invención aún conserva su lustre y color originales (los del metal de base, aluminio, no revestido).

5 Una característica particular del nuevo aluminio re-
vestido de la invención es que es extremadamente resis-
te a líquidos hirvientes, en los que permanece sustancial-
mente inerte durante extensos periodos de tiempo. También
es una característica extraordinaria del revestimiento de
la invención el que permite que se apliquen al mismo otros
10 revestimientos, incluyendo lacas, que pueden ser unidos
muy firmemente al mismo, y que se adhieren incluso bajo
las condiciones más extremas de temperatura, etc.

Con el fin de permitir que los expertos en la téc-
nica comprendan mejor la invención, se presentan los si-
15 guientes ejemplos, en los que todas las partes son partes
en peso, salvo que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

En este ejemplo, en el que se ilustra la práctica
del procedimiento de la invención, un panel normal de alea-
20 ción de aluminio nº 1100, cuyas dimensiones eran 12,7 x
7,6 x 0,2 cm, fué limpiado en una solución acuosa de un
limpiador cáustico al 0,5%, durante 30 seg, a 80°C. Luego
se aclaró el panel en agua a 60°C, durante 10 seg.

El panel así limpiado fué sumergido luego en un ba-
25 ño acuoso de revestimiento, que contenía:

<u>Componente</u>	<u>g/litro</u>
Acido crómico CrO ₃	6
Acido fosfórico H ₃ PO ₄ (85%)	1,5
Fluoruro potásico KF	3
Acido Bórico H ₃ BO ₃	2

346372

30

30.11.67



El baño tenía un pH igual a 1,2. El panel fué mantenido
él a 60°C durante 15 seg, con agitación suave. Fué retira-
do y aclarado en agua fria a 20°C durante 10 seg, y luego
en agua caliente a 80°C durante 10 seg. El panel lavado
5 retirado tenía un revestimiento que era incoloro y trans-
parente. El color y lustre del panel era esencialmente el
del aluminio sin tratar.

El panel fué puesto en agua corriente hirviendo,
durante 15 min, y se halló que conservaba su lustre.

10 Ejemplo 2

Un panel idéntico al usado en el ejemplo 1, limpia-
do y aclarado, pero no sumergido además en el baño acuo-
so de revestimiento de la invención, fué puesto en agua
corriente hirviendo, durante 15 min. Se halló que el pa-
15 nel de control tenía un color indeseablemente negro.

Ejemplo 3

En este ejemplo de control, un panel normal fué
tratado de forma idéntica a la del ejemplo 1, salvo en
que el baño acuoso de revestimiento no contenía ácido
20 bórico. El baño contenía:

<u>Componente</u>	<u>g/litro</u>
Acido crómico CrO_3	6
Acido fosfórico H_3PO_4 (85%)	1,5
Fluoruro potásico KF	3

25 Se halló que el panel tratado era de color azulado
-tornasolado, y no era transparente. Esto es indeseable.

Ejemplo 4

En este ejemplo de control, un panel normal fué



tratado de forma idéntica a la del ejemplo 1, salvo en que el baño acuoso de revestimiento tenía la siguiente composición:

	<u>Componente</u>	<u>g/litro</u>
5	Acido crómico CrO_3	10
	Acido fosfórico H_3PO_4 (75%)	64
	Fluoruro sódico NaF	5

Se halló que el panel tratado era liso, pero no desusadamente brillante, y que tenía un color definido como "de gris verdoso a verde claro". Esto es indeseable.

Ejemplo 5

En este ejemplo, que representa la práctica de la invención, se empleó aleación de aluminio nº 5052. El procedimiento se efectuó exactamente como para el ejemplo 1, salvo en que el baño acuoso de revestimiento estaba constituido por lo siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>g/litro</u>
	Dicromato potásico $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	9
	Acido fosfórico H_3PO_4 (85%)	1,5
20	Fluoruro potásico KF	3
	Acido bórico H_3BO_3	2

Se halló que el panel tratado llevaba un revestimiento transparente incoloro, y que el aspecto era esencialmente el de aluminio no tratado, es decir, lustroso y gris plata. Conservó estas propiedades tras ser sumergido en agua corriente hirviendo, del grifo, durante 15 min.

La nueva aplicación de un revestimiento orgánico transparente (tal como el denominado corrientemente laca sanitaria) al aluminio revestido, permite conseguir un re-



vestimiento muy adherente, firmemente unido, que es muy resistente al ataque por ambientes corrosivos, tales como los que se encuentran en la industria de bebidas.

5 Por examen de los ejemplos 1 y 5, será evidente que se puede preparar, llevando a la práctica la invención, un aluminio revestido de un revestimiento resistente, incoloro y transparente. Por los ejemplos de control 2, 3 y 4, será evidente que no se pueden obtener revestimientos transparentes e incoloros cuando no se sigue el procedimiento de la invención.

10 Aunque la invención se ha presentado con referencia a diversos ejemplos específicos, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer en la misma diversas modificaciones y cambios que caen dentro del ámbito de la invención.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 24 de Marzo de 1967, bajo el Núm. 625.586, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico

25.II.68

- 13 -

346372



o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, que comprende someter dicho metal a la acción de un baño acuoso que contiene:

5	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>
	Acido crómico CrO_3	2-12
	Ión fosfato PO_4^{3-}	0,6-6
	Ión fluoruro F^-	0,6-8
	Borato BO_3^{3-}	0,5-50

10. teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

2º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, según la reivindicación 1, que comprende someter dicho metal a la acción de un baño acuoso que contiene:

15	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>
	Acido crómico CrO_3	2-12
	Ión Fosfato PO_4^{3-}	0,6-6
	Ión fluoruro F^-	0,6-8
20	Borato BO_3^{3-}	2

teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

3º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, según la reivindicación 1, que comprende someter dicho metal a la acción de un baño acuoso que contiene:

25	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>
	Acido crómico CrO_3	6
	Ión fosfato PO_4^{3-}	1,4
30	Ión fluoruro F^-	2
	Borato BO_3^{3-}	2

346372



teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

5 4º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, según la reivindicación 1, que comprende someter dicho metal a la acción del baño acuoso que contiene:

<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>
Acido crómico CrO ₃	2-12
Acido fosfórico H ₃ PO ₄	0,6 -6
10 Fluoruro de metal alcalino	2 -12
Acido bórico H ₃ BO ₃	0,5 -50

teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6

15 5º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, según la reivindicación 1, que comprende someter dicho metal a la acción del baño acuoso que contiene:

<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/litro</u>
Acido crómico CrO ₃	2 - 12
20 Acido fosfórico H ₃ PO ₄	0,6 - 6
Fluoruro de metal alcalino	2 - 12
Acido bórico H ₃ BO ₃	2

teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

25 6º.- Procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo en las que el aluminio sea el ingrediente principal, con un revestimiento adherente, según la reivindicación 1, que comprende someter dicho metal a la acción del baño acuoso que contiene:

346372



Componente	Cantidad g/litro
Acido crómico CrO_3	6
Acido fosfórico H_3PO_4	1,4
Fluoruro de metal alcalino	3
5 Acido bórico H_3BO_3	2

teniendo dicho baño un pH electrométrico de 1,0 a 1,6.

7º.- Un procedimiento para revestir aluminio metálico o aleaciones del mismo.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 NOV 1968

P.A.

Almend

346372