

P.- 38.569

A. 50/Sp.

354966

26 SEP 1969

Memoria descriptiva

26 SEP 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ASSOCIATED CHEMICAL COMPANIES LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Beckwith Knowle, Harrogate, Yorkshire,
Inglaterra.

por: "UN METODO PARA DOTAR A LOS METALES DE RESISTENCIA
ELECTRICA Y/O A LA CORROSION" (Clase Internacional
C09d).

22.9.69

- 1 -



Esta invención se refiere a perfeccionamientos en revestimientos o recubrimientos de metales, y particularmente a revestimientos que dan resistencia a la corrosión al metal, que puede ser pintado después; y también a revestimientos que son aislantes eléctricamente incluso después de un recocido a alta temperatura de tal modo que el metal revestido puede ser útil en aparatos eléctricos, por ejemplo como acero obtenido en horno eléctrico.

Aunque los revestimientos del tipo de cromato sobre superficies metálicas han sido utilizados para conferir propiedades de resistencia a la corrosión y de adhesión de pinturas durante muchos años, los revestimientos sufrían la desventaja de que al calentarlos, durante periodos de tiempo relativamente cortos, a temperaturas tan bajas como 100°C, se pierden muchas de las propiedades deseables del revestimiento. Esto es de importancia particular si el metal que ha sido revestido con cromato es pintado después sobre sólo una parte de la superficie y la capa de pintura es curada por calentamiento, condiciones en que resulta muy perjudicada la resistencia a la corrosión del resto de la superficie. Es un objeto de la presente invención proporcionar revestimientos del tipo de cromato sobre metales, que no pierden sus propiedades deseables al calentarlos a temperaturas tales como las que se emplean en el curado de acabados orgánicos en estufa.

Las composiciones de revestimiento del tipo expuesto en esta solicitud de Patente pueden utilizarse, cuando son aplicadas con un espesor suficiente, para dar resistencia eléctrica a las superficies revestidas. Es una práctica usual emplear composiciones que contienen ácido



23

fosfórico y/o fosfato para la producción de revestimientos aislantes eléctricos sobre aceros. Sin embargo, las modificaciones en los métodos de fabricación empleados en la preparación de componentes, tales como núcleos de chapas estratificadas, exigen revestimientos que resistan un recocido en una atmósfera no oxidante a temperaturas tan altas como de 800°C. Normalmente se emplea una atmósfera de hidrógeno para la operación de recocido, y los revestimientos convencionales basados en fosfato no son satisfactorios después de esta operación de recocido. Se ha comprobado que las composiciones de la presente invención dan revestimientos que conservan sus propiedades de aislamiento eléctrico y de adhesión después de esta operación de recocido, y de este modo satisfacen los exigentes requerimientos de resistencia al calor, etc. que necesitan las técnicas de fabricación más recientes.

Se ha comprobado ahora en la invención que puede proporcionarse un revestimiento perfeccionado sobre una superficie metálica, especialmente sobre metal ferroso, empleando una disolución acuosa que comprende un ácido crómico parcialmente reducido (denominada en ocasiones una disolución de "cromato crómico"), sílice o un silicato disuelto o dispersado en la misma y que contiene una cantidad específica de una catión de metal alcalino. Se ha comprobado que las disoluciones que no contienen la proporción específica de catión de metal alcalino dan revestimientos que no permanecen adherentes a la superficie del metal si éste es sometido a un tratamiento por calor. Un revestimiento proporcionado por ésta disolución da al metal un alto grado de resistencia a la corrosión

19.7.68



y la pintura aplicada al mismo es satisfactoriamente adherente. El revestimiento tiene también un elevado poder aislante eléctrico que permite el empleo del metal tratado en componentes estratificados de aparatos eléctricos, tales como transformadores. Este metal con un revestimiento eléctricamente aislante puede tener también una resistencia mucho mayor contra el deterioro al ser sometido a un tratamiento a alta temperatura en una atmósfera inerte o reductora, que permite que el metal tratado sea empleado en piezas o componente de aparatos eléctricos que son sometidas necesariamente a este tratamiento a alta temperatura por ejemplo un recocido a aproximadamente 800°C en una atmósfera de hidrógeno, durante su fabricación.

Por consiguiente, en un aspecto la invención proporciona una composición acuosa para dotar a los metales de resistencia eléctrica y/o a la corrosión, que tiene un pH no mayor de 4'0, y que contiene disueltos o dispersados uniformemente en la misma: (a) un compuesto de cromo hexavalente; (b) un compuesto de cromo trivalente; (c) sílice y/o silicato en una proporción total de al menos 0'5 gramos por 100 ml. de la composición; y (d) un catión de metal alcalino, siendo la relación en peso de cromo hexavalente a cromo total (determinado cada uno de ellos con respecto a CrO_3) de entre 0'5; 1 y 0,75: 1, y siendo el contenido total de cromo de al menos 0,5 g de cromo (calculado como CrO_3) por 100 ml. de la composición y siendo la relación en peso de cromo hexavalente (calculado como CrO_3) a metal alcalino (calculado en forma de hidróxido) de entre 5:1 y 100:1.



En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para el revestimiento de superficies metálicas, en el que una superficie metálica es tratada con una composición de la invención para proporcionar un revestimiento sobre la misma, y después el revestimiento es curado para hacer sustancialmente insoluble en agua su contenido de cromo hexavalente.

En un tercer aspecto, la invención proporciona metales con superficies revestidas producidas por un método, o empleando una composición, de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un aparato eléctrico, que comprende un componente estratificado que consta de una pila o bobina de metal revestido según el tercer aspecto de la invención.

Las composiciones de la invención son preparadas normalmente por reducción parcial de una disolución acuosa de ácido crómico. La disolución de ácido crómico puede ser también parcialmente neutralizado, es decir puede estar formada en parte a partir de una sal de cromato o dicromato soluble en agua, tal como los dicromatos de sodio o de potasio. No obstante, la disolución es fuertemente ácida y ha de tener un pH de menos de 2,0, y preferiblemente de menos de 1,5, antes de la reducción. La disolución contiene al menos 0,5 g. de CrO_3 por cada 100 ml., y normalmente esta disolución contiene de 10 a 50 g./100 ml.

Después es añadida una cantidad apropiada de agente reductor y, si es necesario, la disolución es calentada, para llevar a cabo la reducción parcial del ácido crómico a la forma trivalente, o sea que la disolución contiene tanto un compuesto de cromo hexavalente como uno



de cromo trivalente, aunque los dos compuestos puedan estar combinados entre sí como cromato crómico. El grado de reducción es expresado convenientemente como una relación entre cromo hexavalente que queda en disolución y el contenido total de cromo de la disolución, calculados cada uno de ellos con respecto a CrO_3 ; es decir, la relación entre CrO_3 y cromo total expresado como CrO_3 . Esta relación es de al menos 0,5 : 1, pero para evitar periodos de curado innecesariamente largos se prefiere que la relación no exceda de 0,75: 1. A relaciones de aproximadamente 0,50:1, hay tendencia a que tenga lugar precipitación en la disolución; pero cuando ha de ser aplicado un recubrimiento o revestimiento resistente a la corrosión y la superficie tratada en pintada después, la relación óptima es la más baja posible que permita evitar la precipitación, para conseguir la máxima adhesión de pintura. En estos casos la relación es usualmente de 0,55-0,63:1. Cuando es aplicado un recubrimiento eléctricamente aislante que después ha de ser sometido a un recocido a alta temperatura, la relación es, deseablemente, de 0,60-0,70:1, y para estos fines la relación óptima es de 0,67:1 a 0,69:1. Después de la reducción, la disolución ha de tener un pH de entre 1,5 y 4,0, y preferiblemente entre 2,0 y 3,0.

El agente-reductor empleado es uno capaz de efectuar la reducción de cromo desde la forma hexavalente a la forma trivalente, y ha de ser tal que no deje subproductos perjudiciales en la disolución. Por esta razón es deseable evitar los agentes reductores que contienen azufre, para que no sea perjudicada la resistencia a la corrosión del metal revestido. Se prefieren los agentes reductores or-



gánicos, ya que los subproductos son frecuentemente in-
cuos, o son separables de la disolución por calentamien-
to. Son particularmente preferidos los azúcares, tales co-
mo la dextrona, glucosa y sacarosa; los almidones reduc-
tores; los alcoholes tales como el metanol, etanol, gli-
col de etileno, polietileno glicol, glicerina, manitol,
sorbitol; las alcohololaminas, tales como la trietanolami-
na; y la hidroquinona, Pueden emplearse también agentes
reductores inorgánicos; pueden emplearse por ejemplo la
hidroxilamina (preferiblemente no en forma de la sal de
sulfato) o el ácido fosforoso. El agente reductor es aña-
dido normalmente en la proporción calculada para obtener
la relación deseada de cromo hexavalente a cromo total,
y frecuentemente la disolución requiere ser calentada hasta
ebullición para completar el procedimiento de reducción.

Las composiciones de la invención comprenden
también sílice o un silicato. Este componente puede ser
añadido antes o después de la formación del cromato crómi-
co, pero preferiblemente es añadido después de la reducción
parcial del ácido crómico. La sílice o el silicato han de
ser capaces de disolverse en la disolución de cromato cró-
mico o de dispersarse en la misma formando una dispersión
homogénea, es decir coloidal. Por tanto se emplea preferi-
blemente en una forma finamente dividida. Se prefiere el
empleo de sílice precipitada, especialmente la forma de sí-
lice precipitada vendida con la marca de fábrica de Aero-
sil, pero pueden emplearse también cuarzo y tierra de dia-
tomeas naturales molidos cuando puede obtenerse la disper-
sión necesaria. Pueden emplearse también silicatos tales
como la montmorillonita o fluorosilicatos sintéticos, tales



5 como los fluorosilicatos complejos de magnesio vendidos con la marca de fábrica de Laponita. El empleo de silicatos y fluorosilicatos solubles de sodio o potasio es mucho menos preferido, ya que tienden a formar revestimientos vítreos con adhesión deficiente, y por tanto se prefiere el empleo de una sílice o silicato insoluble en agua que por ellos puede ser dispersado coloidalmente en la disolución de cromato crómico. Pueden emplearse, si se desea, mezclas de diferentes formas de sílice y/o diferentes silicatos.

10 La sílice o silicato está presente en las composiciones de la invención en una proporción total de al menos 0,5 gramos, y preferiblemente de 0,5 a 10 gramos, por cada 100 ml. de la composición. Para su empleo para dar un revestimiento eléctricamente aislante se prefiere una proporción de desde 2 a 4 % de esta proporción, con un contenido total de cromo (calculado como CrO_3) de desde 20 a 30 g/100 ml. Sin embargo, si sólo se requiere resistencia a la corrosión, la composición de cromo hexavalente reducido puede ser diluída con agua antes de la adición de la sílice o silicato, para reducir la concentración total de cromo (calculado como CrO_3) usualmente a un valor en el intervalo de 3 a 10 gramos por 100 ml. de la composición. La sílice o silicato es añadido después en las cantidades antedichas, basadas en el volumen total de disolución después de la dilución. Si se añaden sílice o silicato antes de la dilución de la dilución, puede estar presente en una proporción total de hasta 20 gramos por 100 ml. de composición. Sin embargo, esta composición es normalmente concentrada indebidamente para su aplicación



conveniente, y será diluída como se ha indicado. Por tanto, la proporción óptima de sílice o silicato para proporcionar resistencia a la corrosión sin las propiedades de aislamiento eléctrico es desde 2 a 4% en peso, basado en el volumen total de la composición con contenido total de cromo de 3-10 gramos de Cr (como CrO_3) por 100 ml.

La composición requiere la presencia de un catión de metal alcalino para aumentar la adhesión del recubrimiento a la superficie del metal, y más particularmente para aumentarla resistencia de este recubrimiento o revestimiento a las altas temperaturas. Preferiblemente, este catión es añadido ajustando el pH de la composición por medio de la adición de una base de metal alcalino después de la reducción parcial del cromo hexavalente. Para est objeto se prefiere emplear hidróxido de potasio o carbonato de potasio, pero pueden emplearse también hidróxido de sodio, carbonato de sodio o carbonato de sodio anhidro. La relación de cromo hexavalente (CrO_3) en la composición al metal alcalino (calculado como hidróxido) ha de encontrarse entre 5: 1 y 100: 1. Es conveniente añadir la base en una proporción tal que el pH de la composición es ajustado a un valor de al menos 2,0, aunque no mayor de 4,0. El valor óptimo del pH final es de 2,5 a 3,5. El catión de metal alcalino puede ser suministrado también empleando apropiadamente cromato o dicromato de sodio o potasio en la preparación de la composición.

En el método de la invención, las composiciones de la misma, obtenidas como se ha descrito anteriormente,



son aplicadas en forma de revestimiento a una superficie metálica de cualquier forma conveniente, por ejemplo a brocha, por inmersión o por rociado; se emplea preferiblemente un método de aplicación por medio de rodillos.

5 Usualmente, el metal así revestido es sometido a una operación de curado por calor y preferiblemente inmediatamente después de haber tenido lugar el recubrimiento o revestimiento. Preferiblemente, este curado se lleva a cabo tan rápidamente como sea posible por calentamiento

10 a una temperatura adecuada, pero cuando se emplean composiciones diluidas para obtener solamente resistencia a la corrosión, puede ser satisfactorio un secado por aire solamente. El objeto de este curado es secar la película líquida aplicada a la superficie del metal y convertir el

15 cromo del revestimiento en una forma en la que es sustancialmente insoluble en agua, es decir que no pierde sustancialmente por lixiviación. Sin embargo, si la operación de curado es prolongada indebidamente, el revestimiento resultante tiene mayor tendencia a contener cromo hexavalente que puede ser arrastrado por lixiviación, y por

20 consiguiente las condiciones preferidas de curado para los revestimientos sobre acero, para su empleo en aplicaciones eléctricas, son las que dan como resultado un revestimiento que no contiene sustancialmente nada de cromo hexavalente soluble en agua. En estos casos la temperatura de curado es usualmente de 250-500°C, pero si sólo se proporciona resistencia a la corrosión y se emplea una disolución de inferior contenido de cromo, la temperatura

25 puede ser inferior, por ejemplo entre 150 y 250°C. El periodo de curado ha de ser más breve a superiores tempera-

30



5 turas de curado, y viceversa, y se ha comprobado que se obtienen resultados satisfactorios con un curado de aproximadamente 0,5 minutos a 500°C, o desde 1 a 3 minutos a entre 250°C y 400°C cuando se requiere fundamentalmente resistencia eléctrica, y desde 20 segundos a 1 minuto entre 150 y 250°C cuando se requiere primordialmente resistencia a la corrosión.

10 El metal tratado es preferiblemente un metal ferroso, usualmente acero, y para el uso más efectivo de las propiedades de aislamiento eléctrico del revestimiento curado, el metal de base es preferiblemente un acero al silicio que contiene hasta 5 % de silicio. No obstante, los metales no ferrosos que pueden sufrir corrosión, por ejemplo aluminio, magnesio, cinc y sus aleaciones, pueden ser también revestidos provechosamente por el método de la invención, y por tanto este método puede ser aplicado ventajosamente a hierro o acero galvanizados.

15 El revestimiento curado resultante tiene notables propiedades anti-corrosión, que permiten que el metal tratado encuentre aplicación en muchas aplicaciones que difieren ampliamente. La adhesión de pinturas o barnices al metal revestido es buena, y el método de la invención tiene aplicación particular en el tratamiento de ambas caras de una superficie metálica, y subsiguiente pintado de una de las caras. De este modo la invención puede aplicar un revestimiento de cromato en el interior de recipientes metálicos, cuyas superficies exteriores son pintadas o barnizadas para proporcionar una resistencia a la corrosión aún mayor. El metal tratado puede tener aplicado sobre sí también un revestimiento metálico, por ejemplo por



recubrimiento electrostático con polvo, por recubrimien-
to por inmersión o por medio de una técnica de extrusión,
para producir artículos tales como malla de alambre re-
vestida de plástico. Otra ventaja de los metales revesti-
5 dos tratados según la invención es que, en los casos en
que todo el objeto metálico ha sido sometido a un tra-
tamiento con cromato, es posible aplicar una pintura o
barniz a una parte del objeto, y curar la pintura o bar-
niz por tratamiento en estufa, y conservar aún la resis-
10 tencia a la corrosión de la parte del objeto no pinta-
da o no barnizada. Además, después de este tratamiento,
la parte no pintada del objeto es aún un sustrato exce-
lente para un pintado posterior. Hasta ahora no han sido
obtenidos satisfactoriamente estos efectos con una apli-
15 cación anticorrosiva de cromato. Otra ventaja más de los
metales revestidos obtenidos según la invención es que la
resistencia eléctrica del recubrimiento es mantenida des-
pués del calentamiento en una atmósfera inerte o reducto-
ra; los revestimientos pueden con frecuencia ser someti-
20 dos, por ejemplo, a temperaturas superiores a 500°C, por
ejemplo a 800°C, en esta atmósfera, y durante varias ho-
ras, sin un deterioro notable. Esto permite que este me-
tal revestido, y particularmente acero al silicio reves-
tido, sea sometido a un tratamiento de recocido, llevado
25 a cabo frecuentemente en atmósfera de hidrógeno.

Los revestimientos de metales tienen también va-
liosas propiedades de aislamiento eléctrico, que permiten
que el metal revestido sea transformado en estratificados,
bien enrollando una cinta metálica revestida, y, si se
30 desea, cortándola después, o formando una pila de chapas



individuales revestidas. Estos productos estratificados tienen aplicación como componentes de aparatos eléctricos, por ejemplo en los núcleos de transformadores. Los revestimientos de metales de la presente invención tienen un alto grado de adhesión y de resistencia eléctrica entre capas, particularmente cuando son aplicados a acero, y específicamente acero al silicio. Además, los revestimientos tienen un alto factor de espacio; es decir, no ocupan demasiado espacio en el volumen total del estratificado. El acero revestido según la invención se denomina acero eléctrico, y el revestimiento es aplicado convenientemente a chapa de acero, que es rebobinada después de la aplicación del revestimiento y de su curado. Las bobinas pueden ser después enviadas a los fabricantes de transformadores, que llevan a cabo con ellas la fabricación de núcleos de transformadores, lo que puede implicar el recocido del metal por un tratamiento térmico a 800-1200°C en una atmósfera de hidrógeno. El acero al silicio que ha sido tratado con una composición de la invención tal como ha sido descrita anteriormente es particularmente adecuado para este objeto.

La invención es ilustrada por medio de los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1

Una disolución caliente de ácido crómico (44,8 kg. de CrO_3) en agua (150 litros) fué reducida por adición de almidón de trigo (3,87 kg en forma de una suspensión en 30 litros de agua), y después fué mantenida en ebullición durante 30 minutos. El análisis mostró que la



disolución resultante tenía un pH de 1,9 y una relación de CrO_3 soluble a CrO_3 total de 0,68: 1. Una vez enfriada, fué añadida lentamente sílice finamente dividida (6,83 kg) con agitación vigorosa, y después hidróxido de potasio (aproximadamente 4,25 litros de una disolución de 50% peso/peso) para aumentar el pH de la disolución final a 2,55. La aplicación de esta disolución a la superficie de una chapa de acero al silicio con un espesor de película en húmedo de $1,15 \times 10^{-2}$ mm. produjo, después de un tratamiento en estufa a 300°C durante 1 minuto, una capa de aspecto agradable que tenía buena adhesión, alta resistencia eléctrica y buena resistencia a la corrosión. Después de enfriarlo y recocerlo en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (5% de hidrógeno) durante dos horas a 800°C , el revestimiento conservaba su adhesión, aspecto y resistencia eléctrica.

Ejemplo 2

Una disolución caliente de ácido crómico (44'8 kg. de CrO_3) en agua (99 litros) fué reducida por adición de ácido oxálico (32,5 kg) disuelto en agua (82 litros), y después fué mantenida en ebullición durante 30 minutos. La disolución enfriada resultante tenía un pH de 1,85 y una relación de CrO_3 soluble a total de 0,69:1. A la disolución fría fué añadida sílice finamente dividida (6,8 kg), y después una disolución de hidróxido de sodio (50% peso/peso, 6,1 litros) para aumentar el pH de la disolución a 2,55. La aplicación de esta disolución a la superficie de una chapa de acero al silicio con un espesor de la película húmeda de $1,27 \times 10^{-2}$ mm. produjo, después de un tratamiento en estufa a 300°C durante 1 minuto

23 JUL.



5 un revestimiento de aspecto agradable que tenía buena adhesión, alta resistencia eléctrica y buena resistencia a la corrosión. Después de enfriarlo y recocerlo en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (5% de hidrógeno) durante dos horas a 800°C, el revestimiento conservaba su adhesión, aspecto y resistencia eléctrica.

Ejemplo 3

10 Una disolución de trióxido de cromo (2,9 kg) en agua (10 litros) fué reducida por medio de almidón de trigo (0,23 kg) añadido en forma de una suspensión en 2 litros de agua como en el Ejemplo 1. La relación de CrO_3 a cromo total expresado como CrO_3 en la disolución resultante era de 0,75: 1. Después de enfriar, fué añadida sílice finamente dividida (0,46 kg) con agitación vigorosa, 15 y después se añadió disolución de hidróxido de potasio (50 % peso/peso) para aumentar el pH a 2,1. Se comprobó que, cuando esta disolución era aplicada a la superficie de la chapa de acero con es espesor de la película húmeda de $1,15 \times 10^{-2}$ mm, fué necesario someter a tratamiento en estufa durante un período de 5 minutos a 300°C para efectuar 20 un curado óptimo. El revestimiento curado tenía un aspecto agradable, buena adhesión alta resistencia eléctrica y buena resistencia a la corrosión. Después de enfriarlo y recocerlo en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (5% de hidrógeno) durante 2 horas a 800°C, el revestimiento conservaba su adhesión, aspecto y resistencia eléctrica.

Ejemplo 4.

30 Una disolución caliente de ácido crómico (44,8 kg) en agua (150 litros) fué reducida por adición de almidón de maíz (3,80 kg) en forma de una suspensión en 30 litros



de agua) y después fué mantenida a ebullición durante 30 minutos. El análisis mostró que la disolución resultante tenía un pH de 1,8 y una relación de CrO_3 soluble a CrO_3 total de 0,69:1. Una vez enfriada, fué ³añadido lentamente con agitaci'on vigorosa un fluorosilicato complejo de litio y magnesio vendido con la marca de fábrica de Laponite S (6,5 kg), y después se añadió hidróxido de potasio (aproximadamente 4,25 litros de una disolución de 50% peso/peso) para aumentar a 2,50 el pH de la disolución final. La aplicación de esta disolución a la superficie de chapa de acero, con un espesor de la película húmeda de $1,30 \times 10^{-2}$ mm, produjo después de un tratamiento en estufa a 300°C durante 1 minuto, un revestimiento de aspecto agradable que tenía buena resistencia eléctrica, pero algo inferior adhesión y resistencia a la corrosión que un revestimiento producido por una disolución de especificación similar en la que se empleó sílice precipitada como sustituto del fluorosilicato complejo.

Ejemplo 5

Una disolución de ácido crómico (25% en peso/peso) fué reducida por medio de almidón de trigo añadido en forma de una suspensión, a 100°C, hasta alcanzar una relación de cromo hexavalente a contenido total de cromo (calculado como CrO_3) de 0,555:1. La disolución fué diluida después hasta cinco veces su volumen original con agua, y se añadió sílice Aerosil, al 1,5% en peso volumen. El pH de la disolución en este momento era de 2:8, y fué aumentado hasta 33 por adición de disolución de KOH (50% en peso/peso.).

Un revestimiento de esta disolución fué aplicado a una superficie de algunos paneles limpios de acero y curado



1968

por tratamiento en estufa durante 90 segundos a 200°C. El peso de revestimiento seco que habia sido aplicado era equivalente a 4" 4 mg./dm² . Fué aplicado después un barniz alquidico de secado en estufa (espesor, 0.0127 mm.) a la cara tratada del panel de ensayo , y curado por tratamiento en estufa, durante 30 minutos a 120°C .

5

El panel fué sometido después a ensayos de corrosión en una cámara de niebla salina. Se comprobó que no mostraba virtualmente ninguna corrosión después de 500 horas , mientras que un control que habia recibido el barniz de secado en estufa pero que no habia recibido el tratamiento contra la corrosión estaba completamente corroido después de 150 horas. Aunque el panel estaba aún húmedo por la inmersión en la cámara de niebla salina, un ensayo demostró que tenia el 100% de su adhesión, mientras que no quedaba nada de adhesión del barniz en el control.

10

15

Ejemplo 6

La disolución de ácido crómico parcialmente reducido preparada en el Ejemplo 5 fué diluida a seis veces su volumen original con agua, y fué añadida silice (3.3% peso/volumen) . El pH de la disolución fué ajustado a 3.3 por adición de KOH en forma de disolución al 10% en peso/peso. La composición fué aplicada a la superficie de un panel de ensayo de acero limpio, y curada por tratamiento en estufa durante 20 segundos a 200°C. El panel tratado fué colocado después en la cámara de corrosión de niebla salina, y comparado con el panel de control, que constaba de una pieza de acero no tratado. Se comprobó que al cabo de 22 horas habia sido corroido en la mayor parte de su superficie, mientras que el panel tratado, que tenia un peso de revestimiento

20

22

30



equivalente a 4,81 mg/dm², estaba corroído sólo en una tercera parte de su superficie.

Ejemplo 7.

5 Un cuerpo cilíndrico fué sumergido en la composición preparada en el Ejemplo 6, y, una vez drenado el líquido en exceso, el revestimiento fué curado durante 20 segundos a 200°C. El peso de revestimiento aplicado era equivalente a 6'42 mg/dm². En el interior del cilindro fué aplicado, por pulverización un revestimiento de barniz epoxi-fenólico en un espesor de aproximadamente 0,0076 mm., que después fué curado durante 30 minutos a 177°C. Los ensayos de resistencia a la corrosión del exterior del cilindro mostraron que se había corroído en las dos terceras partes de su superficie después de 10 22 horas, mientras que un control no tratado se había corroído en toda su superficie, en el mismo período.

Ejemplo 8

15 La composición preparada en el Ejemplo 5 fué diluída de nuevo y aplicada a la superficie de un panel de acero galvanizado limpio, para dar un peso de revestimiento de 2,67 mg/dm², una vez curada por tratamiento en estufa durante 30 segundos a 200°C. Al exponerlo a una humedad relativa del 100% y a 42-48°C, los primeros síntomas de manchas blancas de carbonato básico de 20 cinz fueron visibles después de 600 horas, mientras que un panel galvanizado no tratado estaba completamente cubierto de mancha blanca después de 50 horas. Las pinturas que fueron aplicadas al acero galvanizado se adhieron perfectamente después de someterlo a la acción de niebla salina y a la humedad en comparación con el control; 25 por ej., una pintura acrílica blanca se desprendió por 30



descascarillado de los controles después de 100 horas de exposición, mientras que los paneles tratados estaban intactos pasadas 2000 horas.

Ejemplo 9

5 Una disolución de ácido crómico (200 g) en agua (750 ml) fué reducida por adición de una disolución de dextrosa (20 g) en agua (250 ml.) y ebullición de la mezcla bajo reflujo durante 2 horas. La relación de cromo hexavalente a contenido total de cromo (calculado como CrO_3) era de 0,592:1. La disolución fué después diluída hasta cinco veces su volumen original con agua, y fué añadida sílice (Aerosil, 3,3% en peso/volumen). El pH era entonces de 2,8 y fué aumentado hasta 3,3 por adición de 40 ml. de hidróxido de sodio al 10% en peso/peso. Fueron llevados a cabo ensayos similares a los descritos en los Ejemplos 5, 6 y 8, y se obtuvieron resultados igualmente buenos.

Ejemplo 10

20 Una disolución de ácido crómico (200 g) en agua (750 ml) fué reducida por adición de una suspensión de almidón de trigo (22 g) en agua (250 ml) a 100°C, hasta alcanzar una relación de cromo hexavalente a contenido total de cromo (calculado como CrO_3) de 0,589:1. Después fueron añadidos 200 ml. de agua antes de la adición de 200 g. de sílice y el ajuste del pH a 2,5 por adición de 75 ml. de KOH al 10% en peso/peso. Esta composición fué después diluída por adición de 4 veces su volumen de agua, y se comprobó que daba resultados igualmente buenos al ser sometida a los ensayos dados en los Ejemplos 5-8.



26

SEP 1967

Ejemplo 11

Fué revestido alambre de acero limpio con una composición preparada según el Ejemplo 9, sometido a tratamiento en estufa durante 1 minuto a 200°C, y revestido con una pintura de organosol de poli(cloruro de vinilo), que después fué, sometido, a tratamiento en estufa durante 30 minutos a 160°C. Se comprobó que el revestimiento de plástico se adhería mejor a este alambre que a uno que no había sido tratado, y se redujo la extensión de la corrosión de una parte dañada del revestimiento.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña el 14 de Junio de 1967, bajo el número 27489/67 y 27 de Noviembre de 1967, con el número 53816/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

1.- Un método para dotar a los metales de resistencia eléctrica y/o a la corrosión, que comprende revestir la superficie metálica con una composición acuosa que tiene un pH no mayor de 4,0 y que contiene, disueltos o dispersados uniformemente en la misma: (a) un compuesto

26 SEP. 1969



5 de cromo hexavalente; (b) un compuesto de cromo trivalente;
(c) sílice y/o un silicato en una proporción total de al
menos 0,5 gramos por 100 ml de la composición; y (d) un
cación de metal alcalino, estando la relación en peso de
10 cromo hexavalente a cromo total (determinados ambos como
 CrO_3) entre 0,5:1 y 0,75:1, siendo el contenido total de
cromo de al menos 0,5 gramos de cromo (calculado como
 CrO_3) por 100 ml. de la composición, y estando la rela-
ción en peso de cromo hexavalente (calculado como CrO_3) a
metal alcalino (calculado en forma del hidróxido) entre
5:1 y 100:1; y curar después el revestimiento para hacer
que su contenido de cromo hexavalente sea sustancialmente
insoluble en agua.

15 2.- Un método según la reivindicación 1, en el
que dicha composición contiene un total de 0,5 a 10 g/100
ml. de sílice y/o silicato.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el
que la composición contienen un total de 2 a 4 g/100 ml.
de sílice y/o silicato.

2I 4.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, en el que el componente (c) de la com-
posición es una sílice finamente precipitada.

25 5.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, en el que la composición acuosa tiene
un pH de 2,5-3,5.

6.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, en el que el componente (d) de la com-
posición es un catión de potasio.

30 7.- Un método según cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, adecuado particularmente para dotar a

28 SEP 1969



los metales de resistencia a la corrosión, en el que la composición tiene un contenido total de cromo (calculado como CrO_3) de 3-10 g/100 ml de la composición.

5 8.- Un método según la reivindicación 7, en el que la composición contiene un total de 2 a 4 g/100 ml. de sílice y/o silicato.

9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que dicha relación de cromo hexavalente a cromo total en la composición está en el intervalo de 0,55-0,63:1.

10 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, particularmente adecuado para dotar a los metales de resistencia eléctrica, en el que la composición tiene un contenido total de cromo (calculado como CrO_3) de 10 a 50 g/100 ml. de la composición.

11.- Un método según la reivindicación 10, en el que la composición tiene un contenido de cromo total de 20-30 g/100 ml.

20 12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 ú 11, en el que dicha relación de cromo hexavalente a cromo total en la composición está en el intervalo de 0,60-0,70:1.

13.- Un método según la reivindicación 12, en el que dicha relación es de 0,67-0,69:1.

25 14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie metálica es hierro, acero, aluminio, magnesio, cinc, o una aleación de los mismos.

30 15.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el curado es efectuado calentando

26 SEP 1969



do la superficie metálica tratada hasta 150-250°C.

16.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en el que el curado es efectuado calentando la superficie metálica tratada hasta al menos 250°C.

5 17.- Un método según la reivindicación 16, en el que el metal tratado es un acero al silicio.

18.- Un método según la reivindicación 17, en el que el metal tratado es después recocido calentándolo hasta al menos 500°C.

10 19.- Un método para dotar a los metales de resistencia eléctrica y/o a la corrosión.

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

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

Madrid,

26 SEP 1969

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder