

356190

PATENTE DE INVENCION

Dossier Nº 67/68.

16 JUL 1968



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento químico para el tratamiento superficial
de superficies metálicas"

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

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para el tratamiento químico superficial del acero, del cinc y del aluminio conveniente muy especialmente, para la preparación de las superficies de estos metales con objeto de aplicarles re-

5 .



vestimientos de naturaleza orgánica.

Se conocen ya distintos procedimientos que permiten mejorar la protección contra la corrosión y/o la adherencia de las pinturas y barnices por trata-

5. miento químico superficial, y susceptibles de aplicarse tanto sobre el acero como sobre los materiales galvanizados o el aluminio. Así, por ejemplo, la patente alemana nº 853.695 describe un procedimiento de acuerdo con el cual se aplican sobre las superficies
10. citadas, en el mismo aparato y con la misma solución, revestimientos consistentes esencialmente en fosfato de cinc. Las soluciones utilizadas, son soluciones acuosas de monofosfato de cinc que contienen además
15. compuestos solubles de cada uno de los tres metales citados, un fluoruro soluble y un agente oxidante clásico, con preferencia un nitrato . Las superficies metálicas sometidas a estos tratamientos previos pueden pintarse o revestirse inmediatamente con láminas de
20. materias plásticas. La resistencia a la corrosión de las piezas, es después de ello, muy buena. Pero la adherencia de las películas orgánicas en los soportes metálicos tratados previamente por este procedimiento, es a menudo insuficiente. En el caso particular de someterse la lámina o plancha a una conformación después del revestimiento, la película orgánica puede
25. despegarse de la superficie.

- De acuerdo con otro procedimiento, en varias etapas, descrito en la patente norteamericana nº 3.202.287 y señalado como de aplicación general,
30. deben ante todo limpiarse las superficies en medio



- alcalino y mojarlas inmediatamente con una solución acuosa de "acondicionamiento" que contenga de 0,3 a 10% de un compuesto del ácido ortofosfórico, por ejemplo el mismo ácido, y de 0,02 a 0,10% de un derivado polioxietilénico de un hidrocarburo. Se aplica en seguida y se hace secar, una solución que contenga cromo hexavalente. Cuando se opera a composición, temperatura y duración de acción constantes, las soluciones de acondicionamiento utilizadas en este procedimiento atacan en un grado muy variable el acero, el cinc y el aluminio, y el aluminio es el menos reactivo. En el hierro, incluso después de un período de acción muy corto, se forman en partes depósitos fangosos de fosfato de hierro que afectan la adherencia de los revestimientos aplicados a continuación. Además, causa molestias el enriquecimiento del baño de tratamiento con fangos de fosfato de hierro que se manifiestan por incrustaciones, tapones de los conductos, de las bombas, etc.
- 5.
- 10.
- 15.
20. En otro modo de proceder conocido (por ejemplo los de la solicitud alemana publicada nº 1.176.958, o de la patente norteamericana nº 3.053.693), se aplican sobre los distintos metales dispersiones acuosas que contienen compuestos de cromo hexavalente y agentes reductores orgánicos, por ejemplo azúcares, polímeros orgánicos, etc. y se secan. Para el acero en especial, se recomienda un decapado previo con ácido nítrico. Desgraciadamente, la película insoluble y relativamente densa de compuestos del cromo trivalente y de productos de polimerización orgánica que se for-
- 25.
- 30.



- ma sobre las superficies metálicas, no sostiene todos los tipos de tratamiento ulteriores. Así, por ejemplo, esta película entorpece la reacción final de constituyentes ácidos de las pinturas y barnices, como el ácido fosfórico, con el metal de base. Las pinturas y barnices solubles en agua, mojan mal la superficie. La aplicación de las pinturas o los barnices por electrofóresis, es entorpecida por la resistencia superficial notable de la capa.
- 5.
10. Así pues, aunque se hayan ya propuesto los procedimientos más variados para tratar el cinc, el acero y el aluminio, simultánea o sucesivamente sin adaptación especial de la composición del baño y del modo de trabajo de tratamiento al metal particular,
15. ninguno de los modos de trabajo conocidos responde a las enérgicas exigencias que la práctica impone, en especial para el tratamiento previo antes de la aplicación de revestimientos orgánicos. Por consiguiente, incluso en las instalaciones más recientes y más modernas de tratamiento químico superficial antes de la
20. aplicación de pinturas y barnices o de revestimiento por materiales plásticos, se observan siempre zonas de tratamiento especiales para cada metal, en las que se utiliza la solución de tratamiento y el modo de
25. trabajo de tratamiento más apropiado para el metal tratado (ver por ejemplo Sheet Metal Industries, Vol. 44, nº 481, Mayo 1.967, pag. 938). Y, por ejemplo, se trata el acero por soluciones de fosfatos alcalinos ácidos a partir de los cuales se forman los revestimientos de óxido de hierro-fosfato de hierro. Para el
- 30.

16 JUL 1944



5. cinc se explotan corrientemente procedimientos de cromatación o tratamientos por soluciones acuosas alcalinas que contengan además agentes acomplejantes y determinados metales pesados. Para el aluminio, se forman igualmente capas de cobertura bien maleables y bien conformables, por procedimientos de cromatación. Pero la composición del baño es distinta de las del baño utilizado para la cromatación del cinc.

10. Es pues preciso utilizar varias zonas de tratamiento algunas de las cuales se hallan fuera de servicio cuando el metal tratado en el momento no es el metal correspondiente. Los costes de las instalaciones, muy elevados, y el espacio necesario, constituyen inconvenientes a pesar de los modos de trabajo conocidos y descritos anteriormente, que no responden a las exigencias precisas.

15. Existe, por tanto, en todo momento una necesidad en un procedimiento de tratamiento superficial, que permite preparar simultánea o sucesivamente el cinc, el acero y el aluminio, sin adaptación especial de la composición del baño en función del metal tratado, para el revestimiento mediante sustancias orgánicas, tratamiento que asegura en los tres metales igualmente, una buena protección contra la corrosión, y una buena adherencia.

20. Los solicitantes han encontrado un procedimiento en dos etapas que responde a las exigencias presentes. El procedimiento de acuerdo con el invento, para el tratamiento superficial químico del acero, del cinc y del aluminio, en especial antes de la aplica-

30.



- ción de revestimientos orgánicos, consiste en decapar ante todo las superficies por una solución acuosa que contenga de 0,2 a 3 g/l de CrO_3 y de 0,5 a 5 g/l de HF. La solución de decapado se aplica a una temperatura tal y durante un período tal, que la cantidad de metal retirada por decapado representa de 0,2 a 2 g/m²; después de un aclarado con agua que, en determinadas circunstancias, puede incluso suprimirse, se moja la superficie del metal mediante una solución de aclarado final, acuosa, que contenga como hexavalente y se seca la película restante sobre la superficie.
- 5.
- 10.

- La solución de decapado se aplica, de acuerdo con el procedimiento de este invento, sobre superficies tan bien desengrasadas como sea posible, al principio; para el desengrasado de las superficies metálicas, podrán utilizarse entre otras, las soluciones acuosas conocidas de productos de limpieza alcalinos que pueden contener un hidróxido de metal alcalino, carbonatos de metales alcalinos, ortofosfatos de metales alcalinos, y fosfatos de metales alcalinos condensados, silicatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos, agentes acomplejantes, así como substancias dotadas de tensión superficial y que se aplican por humectación, por aspersion o por pulverización, con preferencia a temperatura elevada. Puede suprimirse la operación de desengrasado cuando el metal a tratar está prácticamente libre de grasa, como ocurre, por ejemplo, con el acero recién galvanizado en caliente.
- 15.
- 20.
- 25.

30. La solución de decapado utilizada en este

16 JUL 1961



5. invento, desengrasa los metales antes citados a la misma temperatura, con la misma velocidad aproximada, en la gama de concentraciones indicada. Este punto constituye una de las ventajas esenciales del procedimiento de este invento. Se indica un resumen de las cantidades de metal retiradas por decapado, en las tablas I y II siguientes, en las que figuran estas cantidades para el acero y el acero galvanizado en caliente, por pulverización sobre las superficies durante once segundos, a temperatura ambiente.
- 10.

T A B L A I

Cantidad de metal retirada por decapado (g/m²) para el acero

HF (g/l) \ CrO ₃ (g/l)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
1,0	0,12	0,32	0,05	0,00	0,00
2,5	0,12	0,40	0,82	0,52	0,00
5,0	0,12	0,50	0,82	2,25	0,70



T A B L A II

Cantidad de metal retirada por decapado
(g/m²) para el acero galvanizado en
caliente

5.	HF (g/l)	CrO ₃ (g/l)					
			0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
10.	0,0		0,00	0,00	0,00	0,02	0,05
	0,5		0,05	0,20	0,27	0,30	0,32
	1,0		0,05	0,42	0,55	0,65	1,15
	2,5		0,07	0,55	0,82	1,53	1,58
	5,0		0,10	0,67	1,00	3,00	3,15

15. Por pulverización con una solución que contiene 0,5 g/l de CrO₃ + 2,5 g/l de HF, en once segundos, a temperatura ambiente, la pérdida de metal del aluminio, representa alrededor de 0,3 g/m² y por consiguiente se aproxima bastante a los valores correspondientes del acero (0,40 g/m²) y del acero galvanizado en caliente (0,55 g/m²). Cuando se aumenta la

20. temperatura y la duración del tratamiento, el ataque de decapado aumenta también. Por consiguiente, han de elegirse las condiciones de tal modo que la cantidad de metal desprendida represente de 0,2 a 2 g/m². Por debajo de 0,2 g/m², el ataque de la superficie metálica es demasiado débil, y la adherencia de los revestimientos orgánicos aplicados a continuación, puede ser insuficiente. Ataques que representen pérdidas de metal superiores a 2 g/m² llevan fácilmente,

25.



5. en especial para el aluminio y el acero, el depósito de fangos de decapado sobre las superficies, lo cual puede afectar también la adherencia de las pinturas y barnices. Por otra parte, el consumo de productos químicos aumenta. Entre los límites de 0,2 a 2 g/m², el ataque de las superficies metálicas es regular, sin signo alguno de formaciones notables de capas o de depósitos de barro.
10. La operación de decapado de este invento puede llevarse a cabo por humectación, por aspersión o por pulverización. Sin embargo, se prefiere en general la técnica de pulverización. Además, se trabaja con preferencia a una temperatura comprendida entre la ambiente y 40°C aproximadamente, aunque pueda también trabajarse a temperaturas más elevadas.
15. Durante su funcionamiento, los baños de decapado de este invento, se enriquecen en los cationes de los metales tratados. Además, se forma cromo trivalente por reducción del ácido crómico. Los baños se controlan
20. del modo corriente, por métodos conocidos, con respecto a su contenido en ácido libre y a su proporción de cromo hexavalente. La regeneración se realiza con preferencia por HF (se mantiene constante la proporción de ácido libre) y por CrO₃ (se mantiene constante el
25. contenido de cromo hexavalente). Los productos químicos de complemento pueden introducirse en el baño, separadamente o mezclados entre sí. Los cationes que pasan del metal al baño, tienen una influencia variable sobre el funcionamiento de este último. La tabla
30. III aclara el comportamiento de estos cationes en un



- baño que contiene 0,5 g/l de CrO_3 + 2,5 g/l de HF y se aplica por pulverización a la temperatura ambiente. Dado que en el curso del tratamiento de uno de estos metales, el baño se enriquece no solamente en los cationes del metal sino también en cromo trivalente, el examen del efecto de los distintos cationes se ha realizado siempre en relación con la proporción de cromo trivalente.
- 5.

T A B L A III

- | | | |
|-----|-----------------|--|
| 10. | Zn + Cr III | (a) sobre el acero: prácticamente sin influencia hasta alrededor de 20 g/l de Zn + alrededor de 13 g/l de Cr III; |
| | | (b) en el acero galvanizado en caliente: prácticamente sin influencia hasta alrededor de 20 g/l de Zn + alrededor de 13 g/l de Cr III; |
| 15. | Al III + Cr III | (a) en el acero : prácticamente sin influencia hasta alrededor de 1,9 g/l de Al + alrededor de 1 g/l de Cr III; |
| | | (b) en el acero galvanizado en caliente: prácticamente sin influencia hasta alrededor de 1,9 g/l de Al + alrededor de 1 g/l de Cr III; |
| 20. | | (c) sobre el aluminio : prácticamente sin influencia hasta alrededor de 1,9 g/l de Al + alrededor de 1 g/l de Cr III. |
| 25. | Fe III + Cr III | (a) sobre el acero y sobre el acero galvanizado en caliente : aumento acusado del ataque de decapado a partir de 0,3 a 1 g/l de Fe III + 0,15 a 0,45 g/l |
| 30. | | |



de Cr III;

(b) sobre el aluminio : prácticamente sin influencia hasta aproximadamente 3 g/l de Fe III + 1,4 g/l de Cr III.

5. Para actuar sobre la proporción del baño en cationes molestos, puede mandarse este baño, por ejemplo en curso de operación y de modo continuo, sobre un cambiador de cationes bajo la forma H^+ . Puede también impedirse que la concentración rebase el límite molesto, por aumento intencionado de las pérdidas mecánicas del baño. Se obtienen buenos resultados, por ejemplo, cuando se desechan de 100 a 300 cc del baño para 1 m² de superficie metálica tratada.

10. El baño de decapado utilizado en este invento, con preferencia, se pone en acción en instalaciones que funcionen de modo continuo para el tratamiento de planchas y palastros. Para la utilización en las instalaciones clásicas por pulverización y por humectación, con duración de transferencia prolongada de baño a baño, esta solución es menos conveniente, ya que puede aparecer herrumbre en las superficies del metal tratado, en curso de transferencia.

20. Después del decapado, se enjuaga o aclara con preferencia con agua. Sin embargo, si después del decapado se ha escurrido energicamente la superficie del metal para mantener al mínimo la transferencia de solución de decapado en el baño ulterior, puede suprimirse eventualmente, el aclarado o enjuagado.

25. El enjuagado final de la superficie metálica se realiza con una solución acuosa que contenga

30.

16 JUN 56

- cromo hexavalente. El contenido de cromo hexavalente, expresado en CrO_3 está, con preferencia, comprendido entre 0,6 y 6 g/l, y se trabaja más especialmente con contenidos mayores, cuando la superficie del metal ha de someterse a un escurrido ulterior para aminorar las transferencias mecánicas y regularizar la película adherente de solución. El cromo hexavalente, puede introducirse en el baño en forma, por ejemplo de ácido crómico y/o de cromato de cinc, de calcio, de aluminio, y de cromo III. Para el enjuagado final basta un contacto de algunos segundos entre la superficie del metal y la solución que contiene el cromo hexavalente. La temperatura del baño puede estar comprendida, por ejemplo, entre la ambiente y 60°C aproximadamente. Después de este enjuagado con el cromo hexavalente, se seca la película de líquido sobre la superficie del metal. Puede procederse inmediatamente a la aplicación de pinturas y barnices o de adhesivos para láminas de material plástico, etc. El procedimiento de este invento proporciona además a la superficie metálica, sin otro tratamiento ulterior, una determinada protección para el almacenaje.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

El ejemplo siguiente aclara este invento, sin limitarlo desde luego.

- 25. Se tratan por pulverización láminas de acero, de acero galvanizado por el procedimiento Sendzimir y de aluminio, por el procedimiento de trabajo siguiente.

- 30. (a) Desengrasado - Mediante una solución acuosa que contenga 3 g/l de NaOH,



-13-

3 g/l de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 0,2 g/l de un agente de complemento orgánico, 0,7 g/l de un emulsificante no-iónico; 22 segundos a 65°C.

5. (b) Enjuagado - Con agua fría, 4 segundos.
(c) Decapado - Por una solución acuosa que contenga 0,5 g/l de CrO_3 , 2,5 g/l de HF; 11 segundos a 25°C.
(d) Enjuagado - con agua fría; 4 segundos
10. (e) Enjuagado final con una solución acuosa que contenga 3,4 g/l de CrO_3 , 0,6 g/l de Cr III; 5 segundos a 45°C.
(f) Escurrido entre cilindros de caucho y seca-
do.
15. Todos los tipos de materiales, después del tratamiento, presentan una superficie limpia y regularmente mate. La pérdida de metal representa de 0,3 a 0,6 g/m². Las planchas se revisten de barniz acrílico para tratar al horno, conocido para el barnizaje de planchas; se le somete en seguida a la prueba de corrosión en niebla salina y a los ensayos de adherencia por embutición Erichsen. Los resultados de estos ensayos indican que las planchas de acero tratadas de acuerdo con este invento, tienen una protección contra
20. la corrosión, igual y una adherencia superior a la de las planchas tratadas por los procedimientos conocidos a base de fosfatos alcalinos. Las planchas galvanizadas por el procedimiento de Sendzimir, tratadas de acuerdo con el procedimiento de este invento, tienen
25. una protección contra la corrosión, y una adherencia
- 30.

16 JUN 1967



para los barnices igual a la de las planchas cromadas. Se obtienen los mismos resultados en las planchas de aluminio.

5. Claro está que este invento no se limita a los modos de aplicación descritos, que solamente se han facilitado a título de ejemplos.

N O T A

10. 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 nº M 74 795 IVb/38 dl de 18 de julio de 1967 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: "PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE SUPERFICIES METALICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª - Procedimiento químico para el tratamiento superficial de superficies metálicas, tales como superficies de acero, cinc y aluminio, en especial antes de la aplicación del revestimiento orgánico, de dichas superficies, por decapado, aplicación y secado, en su sitio, de una solución acuosa que contenga cromo hexavalente, caracterizado porque se decapan las superficies con una solución acuosa
- 30.



-15-

5. que contenga de 0,2 a 3 g/l de CrO_3 y de 0,5 a 5 g/l de HF, hasta una pérdida de metal que represente de 0,2 a 2 g/m^2 , e inmediatamente, con preferencia después de un enjuagado con agua, se ponen en contacto con una solución acuosa que contenga cromo hexavalente, con preferencia de 0,6 a 6 g/l expresados en CrO_3 , y se seca.

10. 2ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace pasar la solución de decapado, con preferencia de modo continuo, sobre un cambiador de cationes fuertemente ácido, con objeto de eliminar de la misma los cationes perjudiciales.

15. 3ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se provoca una pérdida mecánica del baño de decapado, que represente de 100 a 300 cc de baño por m^2 de superficie tratada, a fin de mantener en este baño una proporción constante, e inferior al límite tolerable de los cationes perjudiciales.

20. 4ª - Procedimiento químico para el tratamiento superficial de superficies metálicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara. 16 JUL 1968

Madrid,

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER,

A. GOMEZ ACERO Y MOJER
S. P. Filiales en España y Portugal