

405543

23 NOV 1972



PATENTE DE INVENCION

=====  
Dossier N° 458/72

405543

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Int. Cl.<sup>2</sup>: C09D, C23F

PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR METALES.

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

El invento se refiere a un procedimiento de revestimiento de superficies metálicas, utilizable en particular para hacer piezas metálicas revestidas, tales como hojas delgadas que se utilizan en los aparatos eléctricos. El revestimiento actúa de modo lubricante para las matrices de embu-

5.



tido del metal con las cuales entra en contacto en el curso de las operaciones de modelado, aumentando así la duración de las matrices. Posee asimismo una leve conductibilidad eléctrica, una buena resistencia a la corrosión y una buena resistencia a la adherencia a otras superficies metálicas así revestidas en el curso de las operaciones de recodido.

5. Los revestimientos de conversión destinados a fijar químicamente una composición de revestimiento a un sustrato se utilizan corrientemente para mejorar los enlaces de los
10. revestimientos a las superficies metálicas. Se conocen numerosas variedades de estas composiciones y sus procedimientos de aplicación. Se han utilizado fosfatos y ácido crómico en la fabricación de estas composiciones de revestimiento o de tratamiento de los metales para la aplicación a las superficies de metales
15. ferrosos como los aceros. Ciertas composiciones de tratamientos contienen orgánicos, como el ácido poliacrílico, y se han utilizado igualmente alúmina y fosfatos de aluminio. No obstante, el presente invento va más lejos que la técnica anterior, y se basa en la utilización de una combinación mejorada de fosfatos de aluminio, cromato de aluminio, un agente espesante,
20. polimerizante y reductor de poliacrilato de hierro y agua, utilizable como revestimiento de conversión polimerizada para los metales. Antes de este invento, no han sido sugeridas las presentes ventadas de tal revestimiento.
25. De acuerdo con el presente invento, se utiliza una composición de revestimiento que conviene para la aplicación sobre bases de metal que se componen de aluminio, ácido crómico, fosfato ácido de aluminio, un espesante de poliacrilato y agua, siendo tal la proporción de fosfato ácido de aluminio que se obtenga una buena duración de la matriz metálica en
- 30.

405543

- 3 -



5. el embutido del acero o de otro metal revestido con el presente producto de revestimiento de conversión, una escasa conductibilidad eléctrica, una buena resistencia a la corrosión y una buena resistencia a la adherencia a los metales y otras superficies metálicas así revestidas, durante operaciones en el curso de las cuales son caldeadas conjuntamente, por ejemplo el recocido. Se prepara esta composición mezclando rápidamente el fosfato de aluminio y el cromato de aluminio que forman parte de la composición, en presencia de la proporción deseada de poliacrilato.

10. El aluminio presente en las composiciones de revestimiento utilizadas en el procedimiento del invento se utiliza en forma soluble. Se agregan con preferencia por separado las proporciones de alúmina al ácido fosfórico y al ácido crómico para producir los fosfatos ácidos de aluminio y el cromato de aluminio, que se mezclan a continuación, a veces con otros ingredientes además del agente de polimerización orgánico mencionado y del agua, para producir la composición de revestimiento.

15. La alúmina utilizada es normalmente alúmina hidratada, que contiene habitualmente de 35 a 75% de alúmina, o de 23 a 40% de aluminio, con preferencia de 55 a 70% de alúmina o de 30 a 35% de aluminio. En ciertos casos, puede ser deseable producir el fosfato ácido de aluminio a partir de hidróxido de aluminio, generalmente en forma gelatinosa acuosa. Este gel contendrá habitualmente de 10 a 50% de aluminio, si bien puede utilizarse igualmente otras cantidades. Evidentemente, aunque de ordinario se prefiere utilizar alúmina, por cuanto es normalmente fácil de trabajar y es relativamente baratas, el aluminio presente en las composiciones del invento puede provenir si se desea de aluminio

20. metálico o de sales de aluminio prefabricadas.

25.

30.



405543

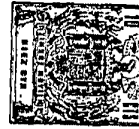
- Puede utilizarse ácido fosfórico o cualquier concentración apropiada en el agua. Se utilizará con preferencia un ácido fosfórico que contenga aproximadamente 75% de  $H_3 PO_4$ , pero pueden también utilizarse otras concentraciones, de 50 a 90% de  $H_3 PO_4$  y concentraciones exteriores a esta gama. El ácido crómico es generalmente un sólido, casi integralmente en forma de  $CrO_3$  activo. Sin embargo, soluciones acuosas y productos menos puros pueden constituir asimismo las fuentes de los iones de cromato considerados como presentes en las composiciones. El poli-  
acrilato debe tener en la composición un efecto espesante suficiente para mantenerla en la labor tratada e impedir "la formación de grumos" del ácido crómico o del cromato, que provocaría discontinuidades al respecto. Puede endurecerse tras la aplicación, por una reacción de polimerización y puede, con los otros productos de la composición, formar una película en la superficie del metal sobre la cual se aplica, proporcionando así una base para aplicaciones posteriores de pintura, o constituyendo un revestimiento protector y de escasa conductibilidad adecuado. Por el tratamiento térmico, que se efectúa para los aceros eléctricos destinados a la utilización como chapas de transformadores y para otras aplicaciones eléctricas, el acrilato reduce o ayuda a reducir una parte del cromo hexavalente en iones trivalentes, mejorando las propiedades de revestimiento. La reacción es igualmente importante cuando se revisten otros aceros, para los cuales la presencia de productos carbonados en el revestimiento puede ser indeseable, como los aceros de escaso contenido en carbono, puesto que la parte acrilato de la mezcla se transforma en agua y gas carbónico, que son eliminados. Aunque puedan utilizarse diversos productos de esta clase, entre los cuales ácidos poliacrílicos y poliacrilatos solubles, por
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

405543

- 5 -



- ejemplo poliacrilatos de metales alcalinos, en particular las sales de sodio y de potasio, poliacrilatos de amonio y poliacrilatos de metales alcalino térreos, se han comprobado que el mejor agente de polimerización de este tipo es un ácido poliacrílico soluble en agua tal como el que se expende bajo el nombre de Acryssol, en particular Acrysol A-1, ácido poliacrílico a 25% de producto activo fabricado por Rohm and Haas Co. Las masas moleculares de estos ácidos van de varios cientos a varios miles, por ejemplo de 200 a 10.000 . Para obtener las mejores solubilidades, se preferirá ordinariamente la parte inferior de esta gama, por ejemplo 300 a 2000. Puede utilizarse los ácidos poliacrílicos mezclados con soportes, disolventes y otros diluyentes, que contengan de 5 a 100%, con preferencia de 20 a 50% del ingrediente resinoso activo. También pueden utilizarse con otros productos que formen resinas o con otras resinas, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilpirrolidona, poliacrilato, para formar un producto que tenga las propiedades intermedias, que pueden ser deseables en ciertas aplicaciones.
- Se utiliza con preferencia el espesante resinoso en forma de una sal del mismo metal que la que forma el principal, o prácticamente la sal constituyente de la base sobre la cual se aplica la composición de revestimiento. Como los substratos que han de revestirse están con frecuencia constituidos principalmente por acero, el metal preferido es el hierro, y el espesante se utiliza normalmente en la forma de su sal de hierro en la composición de revestimiento. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar el ácido poliacrílico hidrosoluble descrito anteriormente con polvo de hierro o iones hierro, como los del acetato de hierro, para producir la sal de resina correspondien-



te. El polvo tendrá habitualmente una dimensión media de partículas de 0,105 mm. Tendrá con preferencia más de 0,044 mm.

5. Si se utiliza una solución acuosa de una sal de hierro, ésta será una sal hidrosoluble tal como la sal de hierro y un ácido como el ácido acético, clorhídrico, sulfúrico o fosfórico. Entre éstos, se prefieren sales de hierro y ácidos débiles, como acetato de hierro.

10. El agua utilizada es habitualmente agua desionizada pero, si bien se evitan en general aguas muy duras, que contengan más de 300 partes por millón de dureza equivalente al carbonado de calcio, la mayor parte de las veces puede contentarse con agua destilada o agua del grifo de una dureza que puede ir hasta 150 ppm. Es con frecuencia conveniente mantener la dureza por debajo de 100 partes por millón, y con preferencia por debajo de 50 ppm. Sin embargo, siempre que las composiciones se comporten de forma satisfactoria y que se mantengan los controles de producción, puede aceptarse una superior dureza del agua.

15. Como muestra la descripción de los constituyentes de la composición, se trata de productos que pueden procurarse fácilmente y que son fáciles de componer para realizar los revestimientos de conversión para sustratos metálicos anteriormente descritos.

20. Queda entendido que los diversos constituyentes pueden figurar en el medio acuoso en forma de producto de reacción, en formas oxidadas, reducidas ionizadas o disasociadas pero, para las necesidades de presentación<sup>y</sup> para mayor claridad, la descripción versa sobre los compuestos utilizados o preparados. Así, a bajos valores pH, una parte del fosfato ácido de aluminio puede hallarse presente en forma de ácido fosfó-

30.

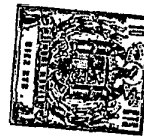
405543

- 7 -



rico. Tras la reacción con un agente reductor, como el poliacrilato de hierro, el  $\text{CrO}_3$  puede reducirse bajo la forma de sal trivalente y, después del caldeo, puede destruirse la parte poliacrílica por oxidación.

5. Aunque pueden utilizarse diversas proporciones de los constituyentes para producir composiciones de revestimiento utilizables, es generalmente deseable que permanezcan en ciertos límites, que serán indicados a continuación, Así, el aluminio se halla habitualmente presente a razón de aproximadamente 1 a 10 partes, el ácido crómico (ya sea  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ó  $\text{Cr}^{+6}$ ) a razón de 0,5 a 30 partes, calculadas sobre la base del ácido, y al ácido fosfórico (ya sea ácido libre, un fosfato ácido o un fosfato) a razón de 1 a 75 partes, calculadas sobre la base del ácido. Polimerizándose la materia resinosa, el poliacrilato de hierro, que tiene por función reunir la composición en una película sobre el substrato y endurecerla sobre el mismo durante y después de la reacción de revestimiento por conversión, se halla normalmente presente a razón de aproximadamente 0,05 a 5 partes, constituyendo el agua el complemento para hacer 100 partes, habitualmente aproximadamente 40 a 90 partes. Gamas preferidas de constituyentes son de 2 a 6 partes de aluminio, de 0,5 a 30 partes de ácido crómico, de 2 a 10 partes de ácido fosfórico, de 1 a 3 partes de resina-hierro, y la cantidad de agua suficiente para hacer 100 partes, habitualmente aproximadamente 65 a 85 partes de agua. En las gamas indicadas, el contenido en aluminio comprende el presente en el fosfato ácido de aluminio y en el cromato de aluminio, y los contenidos en ácido crómico y ácido fosfórico comprenden también las proporciones de estos productos presentes en forma de combinaciones con el aluminio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Gamas preferidas de relaciones de los diversos constituyentes son habitualmente las siguientes:

Al/crO<sub>3</sub> : 0,1 a 0,4 con preferencia 0,2 a 0,35;

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Al : 0,5 a 4, con preferencia 0,7 a 2; y

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub> : 0,08 a 1,6, con preferencia 0,15 a 1,6:

5.

El valor pH de las composiciones de revestimiento puede ir de 1 a 5 pero es habitualmente de 2 a 4, y más comúnmente de aproximadamente 2. El (los) fosfato(s) ácido(s) de aluminio presente(s) está(n) determinado(s) por el valor pH.

10.

A los valores pH inferiores, el fosfato ácido de aluminio es en gran parte Al (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y puede tener un poco de ácido libre, en tanto que a valores pH superiores puede contener una proporción considerable de Al<sub>2</sub> (HPO<sub>4</sub>). Puede hacerse variar de una forma análoga la forma particular del cromato.

15.

Los constituyentes de una composición de revestimiento de conversión enumerados, al hallarse presentes en las proporciones indicadas, pueden llevarse los productos finales al

20.

estado de una solución o de otra forma líquida homogénea, que presente habitualmente un aspecto satinado y una coloración oscura, sin pigmentación fácilmente visible. Esto se efectúa con preferencia mezclando rápidamente los diversos constituyentes o reactivos. Cuando se prepara, la composición de revestimiento de conversión se halla lista para su utilización. En razón del equilibrio de los constituyentes indicados, es un líquido estable que

25.

no se polimeriza y no se deposita prematuramente antes de su utilización. Las piezas metálicas revestidas con la composición pueden embutirse en matrices de acero, acero al tungsteno, carburo de tungsteno, carburo de silicio, acero de alto contenido en carbono y otras matrices sensibles a los ácidos sin corrosión

30.

excesiva de las superficies de la matriz. Los revestimientos no

405543

- 9 -



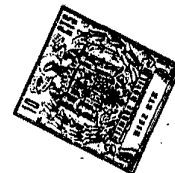
- producen la erosión de las matrices en el curso de los embuti-  
dos como lo hacen los que contienen silicatos (los cuales están  
con preferencia completamente ausentes de las presentes fórmulas).  
Por el contrario, los revestimientos actúan de por sí como lubri-  
cantes y contribuyen a mantener los otros lubricantes sobre la  
5. cara de la matriz de embutido que trabaja. Además, los revesti-  
mientos pueden utilizarse en piezas eléctricas, como hojas del-  
gadas e inducidos o en inductores. Aumentan las resistencias  
eléctricas de estas piezas, incluso en películas muy finas. En  
10. las operaciones de recocido, donde las hojas delgadas son apila-  
das y son calentadas para disipar las cargas, los revestimientos  
son suficientemente duros para no adherirse a otras piezas metá-  
licas así revestidas o a otras piezas de metal no revestido. Aun-  
que las propiedades buscadas para las composiciones de revesti-  
15. miento sean las que convienen mejor para la fabricación de pie-  
zas eléctricas, pueden utilizarse en otros artículos metálicos  
para hacer productos resistentes a la corrosión. Se puede si se  
desea pintar estos artículos, en cuyo caso el revestimiento con-  
tribuye a impedir que la pintura sea fácilmente eliminada o par-  
20. ta por escama del producto acabado. Los revestimientos protegen  
particularmente los substratos en el caso de piezas de acero re-  
vestidas que se utilizan posteriormente en atmósferas húmedas.
- Aunque puedan utilizarse los constituyentes  
en proporciones muy diversas, en los límites indicados guiándose  
25. en la presente solicitud y en los ejemplos de realización corres-  
pondientes, los especialistas estarán en condiciones de escoger  
las combinaciones de productos que convengan mejor para producir  
los mejores revestimientos para los fines perseguidos. Por ejem-  
plo, aunque el fosfato ácido de aluminio sea un constituyente de-  
30. seable, puesto que aumenta la duración de las matrices utiliza-



- das para embutir el acero revestido y porque es un constituyente poco eneroso de estos revestimiento de conversión, la utilización de una proporción de este producto superior a la proporción deseada puede tener un efecto desfavorable sobre la resistencia a la corrosión de material de base que ha de revestirse; y puede también comprometer el buen comportamiento del revestimiento sobre el metal de base. Un exceso de cromato, aunque pueda hacerse el acero tratado más resistente a la corrosión, puede afectar en un sentido desfavorable la resistencia eléctrica. En la mayoría de las aplicaciones, es muy deseable que el producto tenga una buena resistencia eléctrica y no se pegue a otros estratificados parecidos cuando están en contacto, por ejemplo en el curso de una operación de caldeo o de recodido. Por consiguiente, se colocará en las condiciones correctas de equilibrio indicadas entre  $\text{CrO}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , con suficiente aluminio para formar las sales correspondientes y la cantidad deseada de poliacrilato para tener la adherencia adecuada de la composición, y se obtendrá un revestimiento no adhesivo, aislante.
- Se modificaran los espesores de las películas formadas en función de los productos deseados. Por ejemplo, los espesores normalmente de películas son tales que se aplica aproximadamente 1076 a 4300 miligramos de composición de revestimiento por metro cuadrado de metal de base. Pueden utilizarse los mayores espesores para revestimientos de conversión protectores destinados a ser utilizados en ausencia de revestimientos secundarios, y se pueden preferir los menores espesores para revestimientos de base que deben ser pintados posteriormente cuando se aplica solamente 270 mg por metro cuadrado, las piezas revestidas se desprenderán bien después del recocido, pero no poseerán generalmente una resistencia suficiente para la utilización

405543

- 11 -



zación como piezas eléctricas aisladas de acero.

- La fabricación de las composiciones de revestimiento de conversión se efectúa fácilmente, pero para obtener los mejores resultados debe hacerse observando ciertas etapas determinadas. Puede así prepararse una solución acuosa límpida de cromato de aluminio haciendo reaccionar la alúmina, con preferencia con un contenido en aluminio de 34%, con ácido crómico disueltos en agua. Puede hacerse otra solución límpida agregando ácido fosfórico, con preferencia con 75% de  $H_3PH_4$ , en medio acuoso, a un barro de alúmina en agua y calentándola para disolver el fosfato de aluminio producido; haciendo reaccionar un ácido poliacrílico soluble, como Acrysol A-1, con polvo de hierro o acetato de hierro de un valor pH suficientemente bajo, por ejemplo aproximadamente 3,5, y diluyendo el producto en agua; después de lo cual se mezclan las dos soluciones, que contienen el fosfato de aluminio y el acrilato de hierro, actuando, para formar otra solución límpida. Por último, se mezclan las dos soluciones citadas, con preferencia en una célula de mezcla por debajo de la cual se coloca un agitador de gran velocidad. Las dos soluciones límpidas penetran por debajo de la célula y salen de lo alto de la misma por un canalón de desagüe. La mezcla de las soluciones finales no toma sino poco tiempo, de ordinario de 1 segundo a 1 minuto, y con preferencia aproximadamente 3 a 10 segundos. El producto obtenido es una solución o una emulsión de color satinado, oscura, y no se percibe fácilmente ninguna pigmentación aparente.

- Cuando se desea ajustar la concentración del fosfato ácido de aluminio en el producto, para adaptarlo mejor a aplicaciones particulares donde se puedan utilizar bases metálicas revestidas por conversión, o en las operaciones que pue-



- dan experimentar puede mezclarse en un procedimiento de varias fases ácido fosfórico y el barro acuoso de alúmina, y calentarlos para disolver el fosfato de aluminio producido, Se disuelve, se suspende en agua el agente espesante orgánico, con preferencia en estado de acrilato de hierro y se mezcla con fosfato de aluminio (que puede contener fosfatos ácidos de aluminio, según el valor pH) para formar una solución A, se mezcla a la solución A fosfato ácido de aluminio, que puede prepararse por reacción del gel de hidróxido de aluminio (con preferencia con un contenido en aluminio de aproximadamente 30,5%) con ácido fosfórico, con preferencia con 75% de  $H_3PO_4$ . Y se agrega además a la combinación de estos productos cromato de aluminio (solución B) preparado como se ha descrito anteriormente. Cada una de las mezclas indicadas anteriormente se efectúa por mezcla rápida de corrientes que suben en una célula de mezcla anteriormente descrita.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Una operación de mezcla en una sola fase se efectúa mezclando ácido fosfórico y un barro de aluminio en medio acuoso calentado los productos para disolverlos; preparando una solución o una dispersión de la sal de hierro del ácido poliacrílico soluble y mezclando estos productos para formar una solución límpida (A); preparando el cromato de aluminio (B) como se ha descrito anteriormente por reacción de alúmina y ácido crómico en medio acuoso; preparando el fosfato ácido de aluminio por reacción de gel de hidróxido de aluminio y de ácido fosfórico e introduciendo rápidamente estas tres composiciones en un tubo o una célula de mezcla, donde la mezcla se efectúa rápidamente en el curso del movimiento ascendente de los productos a través de la célula. Las operaciones de mezclas utilizan esencialmente el mismo equipo de mezcla rápida, y las duraciones de mezcla son las mismas en todas las formas de reali-
- 20.
  - 25.
  - 30.

405543

- 13 -



5. zación descritas. Los productos obtenidos tienen todos una coloración satinada, oscura, sin pigmentación aparente fácilmente detectable. Cuando se efectúa la mezcla demasiado lentamente, o se efectúa mal, aparecen en la composición precipitados o productos análogos a pigmentos, que proporcionan malos revestimientos de conversión. presentando discontinuidades.

10. Pueden utilizarse evidentemente variantes de estos procedimientos, siempre que se preparen los productos finales. Por ejemplo, en lugar de tener cromato de aluminio en la parte B, se puede utilizar ácido crómico, ya sea con el cromato de aluminio, ya en reemplazamiento de éste, y podrán obtenerse los mismos productos útiles si se halla presente un exceso suficientemente de alúmina en la otra o las otras porciones de la composición para permitir la formación del cromato de aluminio.

15. Asimismo, puede poseer otros agentes espesantes y polimerizantes además del acrilato de hierro o en reemplazamiento parcial de éste. Un factor importante que debe controlarse para obtener las mejores propiedades de revestimiento es la concentración del o de los fosfatos de aluminio. Puede hacerse controlando el

20. valor pH como se ha indicado y manteniendo en estas composiciones las proporciones correctas de aluminio con respecto al ácido fosfórico.

25. La aplicación de la composición según el procedimiento del invento se efectúa aplicando al metal que ha de revestirse la composición de revestimiento citada anteriormente, con preferencia a razón de 270 a 4300 mg/m<sup>2</sup> y se hace endurecer el revestimiento obtenido, siguiendo las formas de realización normales de aplicación de los revestimientos de fosfatación. Así, poco después de la preparación del producto de

30. revestimiento, generalmente en los 10 minutos que siguen, se apli-



- ca a un substrato de metal adecuado por procedimientos de revestimiento por inmersión, revestimiento por rodillo, pulverización, nebulización, revestimiento electro-estático, o por combinaciones apropiadas respectivas. En las formas de realización preferidas del invento, se utiliza el revestimiento por rodillo con cilindros que llevan estrías o acanaladuras, o rodillos exprimidores. Pueden utilizarse hojas de afeitar para igualizar el revestimiento y el espesor del revestimiento depositado o igualado será tal que se hayan aplicado de 270 a 1076 a 4300, con preferencia de 1076 a 3228 mg por metro cuadrado (sobre la base de los revestimientos finales). Después de la aplicación, se calienta la película del revestimiento de conversión coloidal a una temperatura aproximadamente 204 a 482°C (calentándose el metal de base solo a 149 a 288°C aproximadamente), con preferencia a 316-427°C. A esta temperatura, el endurecimiento requiere habitualmente de 1 a 60 segundos, con preferencia de 2 a 20 segundos, lo que basta normalmente para provocar la reacción del revestimiento de conversión con el metal de base, para reducir el  $Cr^{+6}$  en  $Cr^{+3}$  en una medida importante, para oxidar y eliminar prácticamente los productos orgánicos presentes (principalmente el poliacrilato) y para hacer el revestimiento suficientemente duro para ser manipulado, cuando se enfría.
- El revestimiento de conversión puede aplicarse a metales diversos, pero se prefiere como substratos o bases los metales ferrosos. Entre éstos, los aceros al silicio, los aceros de escaso contenido en carbono y los hierros dulces convienen más, aunque pueda ventajosamente tratarse otros aceros, de alto contenido en carbono, aluminio y sus aleaciones. e incluso aceros inoxidable.
- Los productos de base metálicos revestidos por
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

405543

- 15 -



- conversión obtenidos se prestan a la aplicación de pintura y las pinturas se adhieren mejor a los metales de base que si los metales no hubiesen sido tratados. Aunque esta utilización sea importante, los presentes tratamientos son los más útiles para el revestimiento de piezas y hojas delgadas eléctricas para constituyentes magnéticos, tales como inducidos y núcleos magnéticos que deben ser prácticamente no conductores a sus superficies en contacto. Asimismo, como numerosas hojas de metal revestido son normalmente recocidas más o menos en el mismo tiempo, y con preferencia sometiénolas a condiciones de recocido cuando son aplicadas unas sobre otras, es importante que el revestimiento sea tal que impide la adhesión o adherencia de una base revestida a otra. Si los materiales se adhieran entre sí, existirían zonas no revestidas sobre el metal en el curso de su separación, lo que disminuiría la utilidad de las piezas metálicas en las aplicaciones que reclamen una escasa conductibilidad. Evidentemente, como las piezas metálicas se hallan a menudo en contacto con medios ácidos u otras causas de corrosión, la base de metal revestido debe ser resistente a la corrosión, y se observa que con las proporciones de fosfato(s) ácido(s) de aluminio admitidas en las composiciones, se puede obtener una resistencia a la corrosión satisfactoria. Como se ha indicado anteriormente, el invento ofrece la ventaja suplementaria importante de que el revestimiento no posee sino un escaso efecto de corrosión respecto de las matrices metálicas que puedan utilizarse para configurar las piezas metálicas revestidas.

Cuando se apilan las hojas delgadas unas sobre otras hasta una altura que puede ir hasta 1,22 m (de 100 a 1000 espesores del metal de base revestidas sobre las dos caras conforme al invento con 270 a 4300 mg/m<sup>2</sup> y endurecidas, y des-



- pués reducidas a una temperatura de 538°C a 1093°C, con preferencia 760°C a 1093°C, durante una duración de 1 a 3 horas, con preferencia 1,5 a 2,5 horas, en ausencia de aire, se comprueba que después del enfriamiento las hojas revestidas no se pegan entre sí. Asimismo, la conductibilidad de un acero de prueba al silicio locor o 1010, revestido en la gama de 1076 a 4300 mg/m<sup>2</sup> con aproximadamente 0,5 volts aplicada, es escasa, en la gama de aproximadamente 0,1 a 0,7, con preferencia 0,1 a 0,4 Franklin a través de cada uno de los revestimientos. Para configurar estos materiales, o para practicar aberturas en los mismos, repitiéndose estas operaciones millares de veces, se pueden utilizar matrices metálicas, por ejemplo matrices de acero de herramientas. Teniendo en cuenta la ausencia de desgaste y de corrosión observadas, pueden alcanzarse, razonablemente 50.000 operaciones y más. Después de tal uso, las matrices funcionan siempre y no son fuertemente corroidas.

- Los ejemplos no limitativos que siguen se facilitan a título de ilustración del invento. Salvo indicaciones contrarias, todas las partes son en peso y las temperaturas en °C.

| EJEMPLO 1  |                       |
|--|-----------------------|
| =====  |                       |
|  | <u>partes en peso</u> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O             | 7,5                   |
| CrO <sub>3</sub>   | 8,9                   |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75%)                           | 3,0                   |
| 25. Acrysol A-1 (ácido poliacrílico al 25%<br>en medio acuoso) | 4,7                   |
| Polvo de hierro, finamente dividido<br>(0,11 a 0,044 mm)       | 0,14                  |
| Agua desionizada   | 75,0                  |

Se prepara una composición de revestimiento



- de conversión que tiene la fórmula anterior (1) haciendo reaccionar 3m0 partes de ácido fosfórico al 75% con 0,6 partes de alúmina, en una proporción de agua suficiente para hacerla fluida, o se 10 a 20 partes; (2) haciendo reaccionar 6,9 partes de alúmina, que contiene 34% de aluminio, o 2,35 partes de este metal, con 8,9 partes de  $\text{CrO}_3$  en 9,9 partes de agua; (3) haciendo reaccionar 4,7 partes de Acrysol A-1 con polvo de hierro, lo cual proporciona acrilato de hierro a un valor pH de aproximadamente 3,6 que se diluye con el complemento de agua indicado por la fórmula.
5. Se mezclan aproximadamente las partes (1) y (3), a la temperatura ambiente, y durante aproximadamente 5 segundos, y después se hace pasar la mezcla obtenida por una célula de mezcla con la parte (2), pasando un agitador a gran velocidad cerca del fondo de la célula y empujando los productos hacia arriba, para mezclarlos y evacuarlos, aquí también durante aproximadamente 15 segundos.
10. El producto preparado posee un color oscuro y un aspecto satinado. Parece que algunos de los productos que contiene estén emulsionados. Posee casi la consistencia de la leche homogeneizada y no contiene pigmentación visible.
15. Puede utilizarse la composición de revestimiento tal como está preparada, o diluirla en agua o con otros disolventes apropiados cuando deba disminuirse el espesor del revestimiento. Cuando se aplica directamente a pedazos de prueba de acero locor o 1010, o a otras piezas de acero, por medio de una rueda de aplicación acanalada del género de las que se utilizan normalmente para aplicar los revestimientos de conversión, un grado de aplicación de aproximadamente 2700 mg por m<sup>2</sup> proporciona un revestimiento que tiene una conductibilidad media de aproximadamente 0,4 Franklin, tanto en su parte superior como en su parte inferior, en tanto que pesos de revestimiento inferiores,
- 20.
- 25.
- 30.



por ejemplo, aproximadamente 1615 mg/m<sup>2</sup>, conducen a conductibilidades de aproximadamente 0,6 Franklin. Pueden disminuirse estas cifras, en particular aumentando el contenido en aluminio de aproximadamente 0,3 Franklin a 4300 mg/m<sup>2</sup>.

5. Para producir el revestimiento de conversión deseado sobre los metales que han de tratarse, en el cual los constituyentes de la comprobación de revestimiento reaccionan de forma compleja unos con otros y con el metal del substrato, se endurecen el revestimiento a una temperatura de aproximadamente 371°C durante aproximadamente 10 segundos, en el curso de los cuales la temperatura superficial del metal es un poco menor, por ejemplo aproximadamente 260°C. Antes del período de endurecimiento, la acción espesante y/o polimerizante del ácido poliacrílico y/o del poliacrilato presente contribuye a impedir que el revestimiento se deslice y se extienda de forma regular sobre la superficie del metal sobre el cual se aplica.
- 10.
- 15.
20. Esto es una consideración importante en el presente procedimiento teniendo en cuenta que cualquier discontinuidad en el revestimiento puede provocar un corto-circuito entre metales revestidos en contacto uno con otro por intermedio de los revestimientos, como los utilizados en piezas eléctricas tales como inducidos, imanes, placas de transformadores. El ácido poliacrílico y poliacrilato pueden resistir los bajos valores pH del producto, aproximadamente 3 en el ejemplo anterior, y contribuyen a impedir la coalescencia o aglutinación del ácido crómico cuando el disolvente acuoso se evapora tras la aplicación de la composición a los metales susceptibles de revestimiento. Además, la combinación de los constituyentes mantiene la regularidad de su repartición en toda la película después de la aplicación, lo que asegura que el producto final re-
- 25.
- 30.



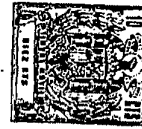
vestido es uniforme.

5. En el curso de la operación de endurecimiento, el ácido poliacrílico o el poliacrilato de hierro se descomponen en gran parte, siendo transformada su parte orgánica en una proporción importante o al 100% en gas carbónico y agua. Esto es particularmente ventajoso en el caso de los aceros de escaso contenido en carbono, puesto que cualquier traza de compuesto carbonado que pueda afectar las propiedades del acero se encuentra eliminada de la superficie del metal.

10. Se amontonan unos sobre otras hasta una altura de 61 cm de las chapas y de las hojas de acero al silicio, revedtidas de cuero con la descripción que antecede, y se colocan en un horno de recodido, a una temperatura de aproximadamente 927°C, durante aproximadamente 2 horas. Tras haber retirado las chapas del horno y haberlas hecho enfriar a la temperatura ambiente, pueden fácilmente separarse unas de otras, sin adhesión y sin producir discontinuidades de superficie. Cuando se prueban en diversos puntos de sus superficies, las chapas presentan todas las propiedades aislantes satisfactorias, y poseen conductibilidades en los límites anteriormente indicados.

15. Si se revisten placas de acero de escaso contenido en carbono, que tengan contenidos en carbono inferiores a 0,1 % o 0,02%, fabricadas de la misma forma, con espesores correspondientes a pesos de aplicación de 538, 1076 y 3766 mg por m<sup>2</sup> y si se las embute, las punzona o las arquea en una prensa automática de gran tonelaje con matrices de acero endurecido o de acero para herramientas, no se comprueban deterioros de la matriz, y se prolonga su duración, con frecuencia no han de reemplazarse o rectificarse las matrices antes del 10.000 a 50.000 golpes.

20. Esta prolongación de la vida de las matrices es atribuida al re-



vestimiento de conversión presente sobre la superficie del material tratado, que actúa a modo de lubricante y tiene también a retener las lubricantes aplicados, de suerte que son disponibles sobre las superficies de trabajo en el momento de prensado o del golpe por la matriz. Cuando se utiliza como revestimiento para los metales un producto que contiene un silicato en lugar de un fosfato, las matrices presentan un desgaste apreciable mucho antes. Se obtienen resultados análogos cuando se repiten las experiencias con un acero de prueba 1010 normalizado en las diversas gamas de revestimientos del invento.

Cuando se repite la experiencia anterior utilizando un contenido doble de cada uno de los constituyentes con excepción del agua, se obtienen efectos de aislamiento y de lubricación mejorados, siendo la conductibilidad de aproximadamente 0,4 a 0,5 Franklin, y permitiendo el efecto de lubricación obtener además embutidos o presiones antes que sea necesaria una rectificación de la matriz. Con estas composiciones más concentradas, el utilizador posee la facultad de diluir su producto concentrado al grado deseado para tener los espesores de película más convenientes para las utilidades previstas. Pueden modificarse de forma análoga las concentraciones de los diversos constituyentes en los límites indicados, a condición de que para obtener los mejores resultados se mantengan en las gamas indicadas las relaciones  $A/1/CrO_3$ ,  $H_3PO_4/Al$ , y  $H_3PO_4/CrO_3$ . De este modo, se obtiene una eficacia del revestimiento aún superior multiplicando los contenidos en ácido acrílico indicados en las fórmulas por un factor que puede alcanzar cuatro.

De forma parecida, cuando se aumenta el contenido en ácido crómico, se obtiene una resistencia a la corrosión mejorada, y cuando se aumenta el contenido en alúmina, de

405543

- 21 -



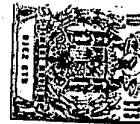
ello se desprenden mejores efectos de aislamiento. El aumento del contenido en ácido fosfórico, o en fosfato ácido de aluminio procedente de éste, aumenta la duración de la matriz de embutido.

5. Aunque pueda disponerse de coadyuvantes en las composiciones mencionadas, en particular si deben utilizarse como bases de pinturas antes que como revestimientos aislantes o para la protección de las matrices, se prefiere que no hayan, y las cantidades respectivas se mantendrán en general a menos de 10% más frecuentemente a menos de 5% de la composición. Estos coadyuvantes comprenden agentes activos en superficie orgánicas sintéticos, como detergentes orgánicos aniónicos, y no aniónicos bien conocidos, del tipo obtenido por reacción sulfúrica o del tipo poli (alcoleno inferior) diol. Pueden utilizarse pigmentos y colorantes, habitualmente en cantidades muy reducidas. Para ajustar el valor pH, pueden utilizarse ácidos y bases, pero también tapones, por ejemplo sales de ácidos débiles y de bases fuertes, o por el contrario de ácidos fuertes y de bases débiles. Puede tener estabilizantes y antioxidantes, generalmente en cantidades inferiores al 1%. Con todas éstas fórmulas modificadas, pueden obtenerse composiciones de revestimiento utilizables que tengan propiedades análogas a las descritas anteriormente.

#### EJEMPLO 2

=====

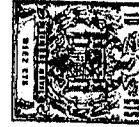
25. En una variante de forma de realización del ejemplo 1, se reemplaza el fosfato ácido de aluminio producido en el curso de la preparación de la composición del ejemplo 1 por fosfato ácido de aluminio preparando por separado haciendo reaccionar 15,5 partes de gel de hidróxido de aluminio (contenido en aluminio 30,5%) y 84,5 partes de ácido fosfórico al 75%
30. Los reactivos son colocados en un mezclador "Lightning" en el



- curso de la reacción que se efectúa durante aproximadamente 1 hora, elevándose la temperatura de 21°C a aproximadamente 88°C. Se deja enfriar el fosfato ácido de aluminio así preparado, después se le incorpora a los otros constituyentes de la composición de revestimiento agregando previamente al acrilato de hierro antes de su mezcla al cromato de aluminio. Se pueden mezclar simultáneamente los tres productos, si se desea. Una mezcla a gran velocidad del tipo descrito anteriormente, y de corta duración es el tipo de mezcla preferido.
- 5.
10. Los productos preparados por el procedimiento de este ejemplo tienen esencialmente las mismas propiedades mejoradas de revestimiento, de resistencia eléctrica, de lubricación y de anti-corrosión que las descritas por los productos del ejemplo 1, cuando se aplican a diversas bases de metal o de aleaciones metálicas. Las resistencias eléctricas de estos productos son particularmente buenas, con relación a otros metales revestidos, cuando se determina a elevadas presiones, por ejemplo 28 Kg/cm<sup>2</sup>.
- 15.
20. Se pueden igualmente preparar las composiciones anteriores con ácidos poliacrílicos de masas moleculares diferentes de la de Acrysol A-1 pero se prefiere que los ácidos poliacrílicos utilizados tengan masas moleculares en la gama indicada en la descripción que antecede. En lugar del polvo de hierro, pueden utilizarse sales de hierro para formar el acrilato de hierro. Se utilizará la masa equivalente de esta sal o mezcla de sales para producir la misma cantidad de hierro y de acrilato. Una sal de hierro preferida es el acetato de hierro, pero pueden utilizarse en su lugar las sales de hierro correspondientes del ácido clorhídrico, del ácido sulfúrico, del ácido bromhídrico u otras formas de hierro existentes.
- 25.
- 30.

405543

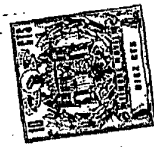
- 23 -



## EJEMPLOS 3-8

=====

|     | <u>Ingredientes</u>   | <u>Partes (en peso)</u> |          |          |          |          |          |
|-----|---|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|     |   | <u>3</u>                | <u>4</u> | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> |
|     | aluminio  | 6,0                     | 5,9      | 5,7      | 2,4      | 4,7      | 2,4      |
| 5.  | ácido fosfórico   | 60,6                    | 55,8     | 49,1     | 3,0      | -        | 3,0      |
|     | ácido crómico   | 0,7                     | 2,0      | 3,9      | 6,5      | 17,8     | 6,5      |
|     | hierro  | 0,01                    | 0,02     | 0,05     | 1,7      | 0,27     | -        |
|     | Acrysol A-1   | 0,36                    | 1,07     | 2,0      | 4,0      | 9,4      | 4,0      |
|     | agua desionizada - complemento a 100 partes   |                         |          |          |          |          |          |
| 10. | Se preparan las composiciones que corresponden a las fórmulas anteriores por los procedimientos descritos en los ejemplos 1 y 2, a partir de los productos citados, excepto que en el Ejemplo 6 se utiliza acetato ferroso en lugar de polvo de hierro como fuente de suministro de hierro. En el Ejem- |                         |          |          |          |          |          |
| 15. | plo 8 está asente el hierro. En el Ejemplo 7 se omite el ácido fosfórico. Observese que las cantidades de ácido poliacrílico o de poliacrilato de hierro utilizadas van de 0,4 a aproximadamente 10%, siendo superiores a la gama preferida de contenidas en estos productos.                           |                         |          |          |          |          |          |
| 20. | Se prueban las composiciones aplicándolas sobre aceros 10 y al silicio (contenido en siliceo 1/2 a 5%, habitualmente de 2 a 3%). La aplicación se efectúa por medio de rodillos esprimidores, inmediatamente después se calienta los materiales de prueba para efectuar el endurecimiento. La duración  |                         |          |          |          |          |          |
| 25. | de éste dependen de la temperatura utilizada, y los endurecimientos van de 5 minutos a las temperaturas relativamente bajas (204°C), a la gama preferida de 1 a 60 segundos a las temperaturas superiores (371°C).  |                         |          |          |          |          |          |
| 30. | Los revestimientos preparados son de buena calidad, pero parece que el del ejemplo 8 no sea tan adherente como las otras composiciones. Todos son aislantes y resistentes   |                         |          |          |          |          |          |



- a la corrosión, pero el del ejemplo 7 no tiene la misma eficacia que los otros en lo que respecta al aumento de la duración útil de las matrices de embutido, cortadura y punzonado. A parte de esto, las propiedades de las composiciones son esencialmente las mismas que las de las composiciones de los ejemplos 1 y 2. Los valores pH de las composiciones se hallan en la gama de 2 a 4, y los pesos de revestimiento útiles van aproximadamente 1.076 a 3.228 mg/m<sup>2</sup>. Los voltajes aplicados en las pruebas de conductibilidad se hallan en la gama de 0,1 a 1 voltio, con preferencia aproximadamente 0,5 voltios, y bajo una carga aproximadamente de 35 kg/cm<sup>2</sup>, las conductibilidades se hallan en la gama de 0,3 a 0,6 Franklin.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas 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 Estados Unidos el 4 de Agosto de 1971, con el N<sup>o</sup> 169.102, acciéndose 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 una patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR METALES, caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para revestir metales, por un revestimiento que presenta una buena adherencia a la corrosión, una buena resistencia a la adherencia a otros metales así revestidos, y que no acorta de manera importante las duraciones de vida de las matrices utilizadas para estampar o trabajar

405543

- 25 -



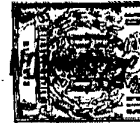
5. estos metales revestidos, caracterizado porque se aplica sobre la superficie de un metal una composición de revestimiento que comprende aluminio, ácido crómico, fosfato ácido de aluminio, un agente espesante y reductor de poliacrilato y agua, siendo tal la proporción de los constituyentes fosfato ácido de aluminio o aluminio y ácido fosfórico presentes que se obtiene una buena duración de vida por lo que se refiere a las matrices metálicas para la estampación del acero o de otro metal revestido y presente producto de revestimiento por conversión y endurecido,
10. una buena resistencia a la corrosión y una buena resistencia a la adherencia a otras superficies metálicas así revestidas, y se hace endurecer el revestimiento obtenido.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican sobre el metal de 270 a 4300 mg/m<sup>2</sup> de la composición de revestimiento.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la composición de poliacrilato es poliacrilato de hierro, que mejora la adherencia de revestimiento a una superficie metálica sobre la cual se aplica e impide la aglomeración del ácido crómico en el secado, y que está presente en el producto en una proporción suficiente para producir una composición de revestimiento de una viscosidad suficientemente elevada para impedir el goteo o la merma de la composición de revestimiento cuando se aplica a pesos finales de revestimientos de aproximadamente 270 a 4300 mg/m<sup>2</sup>, y para reducir el cromo exavalente en cromo trivalente.
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la composición es de color satinado, fuerte, sin pigmentación aparente fácilmente visible, y contiene de aproximadamente 1 a 10 partes de aluminio, comprendido el que va
- 30.



5. combinado en el fosfato ácido de aluminio, 0,5 a 30 partes de ácido crómico, comprendido el combinado en el cromato de aluminio, una a 65 partes de ácido fosfórico comprendido el combinado en el fosfato ácido de aluminio, 0,05 a 5 partes de poliacrilato de hierro y 40 a 90 partes de agua.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la composición tiene un valor pH de aproximadamente 2 a 4 y contiene de aproximadamente 2 a 6 partes de aluminio, comprendido el que va combinado en el fosfato ácido de aluminio, 05 a 20 partes de ácido crómico, comprendido el combinado en el cromato de aluminio, 2 a 10 partes de ácido fosfórico, comprendido el combinado en el fosfato ácido de aluminio, 1 a 3 partes de poliacrilato de hierro y suficiente agua para formar 100 partes.
10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en la composición  $Al/CrO_3 = 0,1$  a 4;  $H_3PO_4/Al = 0,5$  a 4 ; y  $H_3PO_4/CrO_3 = 0,08$  a 1,6.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica una composición obtenida mezclando un fosfato ácido de aluminio, cromato de aluminio, acrilato de hierro y agua durante 1 a 10 segundos, encontrándose los reactivos en las proporciones apropiadas.
20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la aplicación se efectúa de tal modo que el peso de revestimiento final sea de aproximadamente 270 a 4.300 mg/m<sup>2</sup>, y el endurecimiento se efectúa a una temperatura de 204 a 482°C durante un período de 1 a 60 segundos.
25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal al que se aplica la composición de revestimiento es un acero al silíceo, el peso final del re-
- 30.

405543 - 27 -

23



vestimiento es de 1,076 a 4.300 mg/m<sup>2</sup>, el endurecimiento se efectúa a una temperatura de 316 a 427°C, durante 2 a 20 segundos y el revestimiento producido es eléctricamente resistente, siendo su conductibilidad de 0,1 a 0,4 Franklin.

5. 10.- Procedimiento para revestir metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 NOV. 1972

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER

L. GÓMEZ ACEBO Y MOYER  
C/ R. Fernández L. Geste Fernández