

20 SET. 1978 ES (11) 4073.73 (10) A1

(11) NOMBRE	4073.73
(22) FECHA DE PRESENTACION	28 FEB. 1978



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES: (51) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
P 27 11 431.4	16 de Marzo de 1.977	Alemania

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(63) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23G	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS CON SOLUCIONES CROMICAS.

(71) SOLICITANTE (S)
SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
51, Rue Pierre, 92.111 GLICHY (Francia)

(72) INVENTOR (ES)
Karl LAMPATZER, Werner RAUSCH.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

En el tratamiento químico de la superficie de metales, como por ejemplo preparación de estas superficies con vistas a la aplicación de lacas, adhesivos y materias plásticas, los procedimientos denominados en tres etapas adquieren cada vez más importancia. En la primera etapa, se limpia la superficie metálica para eliminar de la misma el aceite, la suciedad y los productos de corrosión. La segunda etapa consiste en un enjuagado con agua que elimina de la superficie del metal los residuos de productos químicos procedentes de la primera etapa. Finalmente, en la tercera etapa se moja la superficie del metal con una solución reaccional química acuosa y se seca la película de líquido. Se forma así en el metal un fino revestimiento no metálico, que para una composición de la solución y con condiciones reaccionales convenientemente elegidas, puede mejorar de forma decisiva la calidad superficial. Tan es así que revestimientos constituidos de lacas, adhesivos y materias plásticas pueden señalarse por una adherencia mucho más elevada y porque confieren una resistencia a la corrosión considerablemente mayor cuando se les aplica sobre un metal así tratado.

El primer fascículo publicado de la solicitud de patente RFA N° 17 69 582 describe un procedimiento en el que se seca en el metal una solución acuosa que contiene cromo hexavalente, cromo trivalente, cationes alcalinos y bióxido de silicio en proporciones ponderales determinadas. Los revestimientos formados se prestan perfectamente para la utilización como aislantes eléctricos, como agentes de protección contra la corrosión y como capas primarias para lacas, etc. Un inconveniente usual de esta forma de operar procede sin embargo de la presencia de cromo hexavalente, en virtud de sus propiedades tóxicas y cancerígenas, necesita medidas de precaución particulares durante la aplicación de la solución de formación de la capa y durante la manipulación del metal revestido.

La patente USA N° 2.030.601 describe otro procedimiento que consiste en untar con brocha y después en secar en una superficie de hier

ro, soluciones acuosas concentradas que contienen de 10 a 20 % de ácido -
fosfórico, 10 a 15 % de bicromato de sodio, con adición eventual de ácido
silícico. Este tratamiento sirve de protección contra la formación de la
herrumbre. Igualmente se debe observar aquí las medidas de precaución co-
5 conocidas durante la manipulación del cromo VI. La utilización de sales de
cromo en las que el cromo está presente en estado de ión básico no es aconsejable por razones de resistencia a la corrosión insuficiente y de aspecto poco satisfactorio de la capa.

El procedimiento de la invención pone en práctica una solución
10 exenta de cromo hexavalente y puede por tanto utilizarse de forma mucho
más simple y menos peligrosa. Conduce además a la producción de capas regulares de elevada calidad. Sirve para el tratamiento superficial de los metales y en particular, hierro, cinc y aluminio, como preparación para la aplicación de lacas, adhesivos y materias plásticas. Se moja la superficie metálica limpia con una solución acuosa que contiene iones cromo III
15 iones fosfato y ácido silícico finamente dividido. Finalmente se seca la película de solución, preferentemente en caliente.

Las piezas metálicas utilizadas en el método operativo de la invención, pueden presentarse bajo formas más diversas, por ejemplo, en
20 forma de piezas troceadas, tubos, barras, cables metálicos, chapas ó bandas. Sin embargo se prefiere utilizar el procedimiento de la invención - cuando la forma de las piezas permita una regulación metálica de la película de solución, por ejemplo, por medio de cilindros exprimidores, brochas ó por escurrido. La utilización del procedimiento se simplifica en particular para las chapas y las bandas. Los principales metales tratados son, hierro, cinc y aluminio que pueden estar presentes en estado puro ó en forma de aleación y constituyen la totalidad de la pieza ó únicamente una fina capa superficial que recubre a ésta, por ejemplo, revestimientos Al, Al-Zn y Zn sobre hierro.

30 Para el tratamiento según la invención, la superficie del me

tal debe estar limpia. De otro modo la presencia de películas de aceite que le impedirían la humectación regular de la superficie, sería molesta. Depósitos de polvo y de suciedad darían igualmente origen, después del tratamiento, a defectos locales en el revestimiento que conducirían también a una reducción de la calidad de la capa. También, la formación de la capa está comprometida por la presencia de capas de óxido espesas, sin embargo en general se pueden tolerar capas de óxido delgadas que entren dentro del umbral de los colores de irización y por debajo.

Los constituyentes esenciales de las soluciones acuosas ácidas de la invención son los iones cromo III, iones fosfato y ácido silícico finamente dividido. Los iones cromo III pueden añadirse en la solución por mediación de sales de cromo III con aniones no perjudiciales tales como acetato, maleato, fosfato. Además es posible efectuar esta aportación por ejemplo, mediante reducción de iones cromo VI por azúcares, almidón, metanol, ácido oxálico etc. Se prefiere introducir el fosfato en forma de ácido fosfórico y/o de fosfato de cromo III. El ácido silícico obtenido por pirogenación a partir del tetracloruro de silicio y los ácidos silícicos precipitados en medio acuoso a partir de silicatos alcalinos se han revelado como fuentes de ácido silícico finamente dividido, satisfactorias. La pequeña granulometría del ácido silícico es aquí esencial puesto que permite obtener una suspensión homogénea y estable en la solución reaccional acuosa ácida.

La humectación de la superficie del metal puede efectuarse por ejemplo por temple y después escurrido, por riego y escurrido, por unte con brocha, por proyección por aire comprimido, sofocado ó incluso, electrostático, por pulverización, por pasada entre cilindros estructurados y lisos que giran en el mismo sentido ó en sentido inverso.

Las soluciones utilizadas en la invención contienen preferentemente los constituyentes en cantidades tales que presentan un residuo de evaporación de 5 a 150 g/l. Durante la humectación, se prefiere utili-

zar la película de líquido a razón de 2,5 a 25 ml/m² de superficie de la pieza. Se obtienen excelentes resultados técnicos de utilización para un peso superficial de la capa secada de 0,03 a 0,6 g por m² de superficie de la pieza. A continuación se seca la película de solución en la superficie del metal. Esta operación puede en principio efectuarse desde el momento mismo de la temperatura ambiente. Sin embargo se obtienen mejores resultados a temperatura más elevada y se eligen preferentemente temperaturas del orden de 70 a 300°C.

Las soluciones de la invención pueden contener iones cinc y/o manganeso como constituyentes suplementarios. La dosis de los constituyentes individuales de la solución se efectúa de modo que las relaciones molares Cr III : PO₄ : (acetato y/o maleato) : SiO₂ sean de 1 : (0,3 a 30) : (0 a 5) : (0,5 a 10) y que la relación molar de Cr III : (PO₄ + Acetato y/o maleato) se elija en una gama de 1 : (0,7 a 30). Preferentemente se añaden los iones cinc y/o manganeso en una relación molar Cr III : (Zn y/o Mn) = 1 : (> 0 a 3).

Los ejemplos no limitativos siguientes son dados a título ilustrativo de la invención.

Ejemplo de solución 1

Cr III : 2,1 g/l; PO₄ (fosfato) : 48 g/l; CH₃CO₂ (acetato) : 2,1 g/l; SiO₂ : 10 g/l

Relaciones molares:

a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 12,6 : 0,9 : 4,3

b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 13,5

Residuo de evaporación: aproximadamente 65 g/l

Ejemplo de solución 2

Cr III : 3,6 g/l : PO₄ : 29 g/l; CH₃CO₂ : 3,5 g/l; SiO₂ : 10 g/l

Relaciones molares:

a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 4,4 : 0,9 : 2,5

b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 5,3

Residuo de evaporación : aproximadamente 50 g/l

Ejemplo de solución 3

Cr III : 5 g/l; PO₄ : 9,7 g/l; CH₃CO₂ : 4,9 g/l; SiO₂ : 10g/l

Relaciones molares:

5 a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 1,04 : 0,9 : 1,7

b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 1,94

Residuo de evaporación: aproximadamente 40 g/l

Ejemplo de solución 4

10 Cr III : 5 g/l : PO₄ : 9,7 g/l; CH₃CO₂ : 0,9 g/l; SiO₂ : -
15 g/l.

Relaciones molares:

a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 1,04 : 0,9 : 2,6

b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 1,94

Residuo de evaporación : aproximadamente 35 g/l

15 Ejemplo de solución 5

Cr III : 5 g/l; PO₄ : 9,7 g/l; CH₃CO₂ : 4,9g/l; SiO₂ : 20g/l

Relaciones molares:

20 a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 1,04 : 0,9 : 3,4

b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 1,94

Residuo de evaporación : aproximadamente 40 g/l.

Ejemplo de solución 6

Cr III : 5 g/l; PO₄ : 29 g/l; CH₃CO₂ : 4,9 g/l; SiO₂ : 10 g/l

Relaciones molares:

25 a) Cr III : PO₄ : CH₃CO₂ : SiO₂ = 1 : 3,2 : 0,9 : 1,7

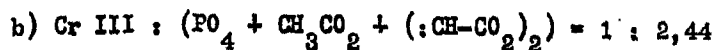
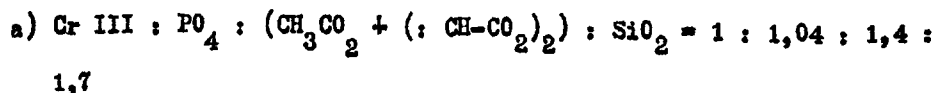
b) Cr III : (PO₄ + CH₃CO₂) = 1 : 4,1

Residuo de evaporación: aproximadamente 50 g/l

Ejemplo de solución 7

Cr III : 5 g/l : PO₄ : 9,7 g/l; CH₃CO₂ : 4,9 g/l; (CH₃-CO₂)₂
(maleato): 5,5 g/l; SiO₂ : 10 g/l

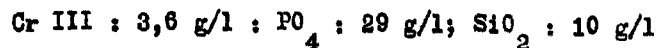
30 Relaciones molares:



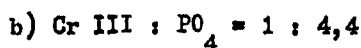
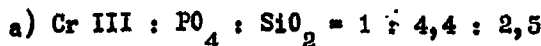
Residuo de evaporación: aproximadamente 35 g/l.

5

Ejemplo de solución 8



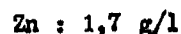
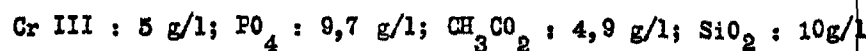
Relaciones molares:



10

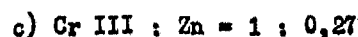
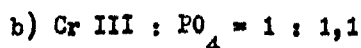
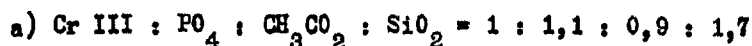
Residuo de evaporación: aproximadamente 32 g/l

Ejemplo de solución 9

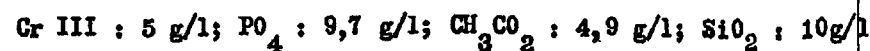


Relaciones molares:

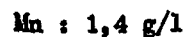
15



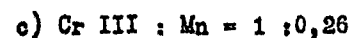
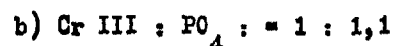
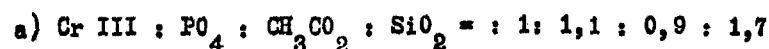
Ejemplo de solución 10



20



Relaciones molares:



25

En estas soluciones, a excepción del ejemplo 8, la parte Cr III se añade por el acetato de cromo básico, la parte PO₄, por el ácido fosfórico térmico, el SiO₂, por el ácido silícico finamente dividido obtenido por pirogenación, el Mn por MnO y el Zn por ZnO. El ácido maleico se añade tal cual.

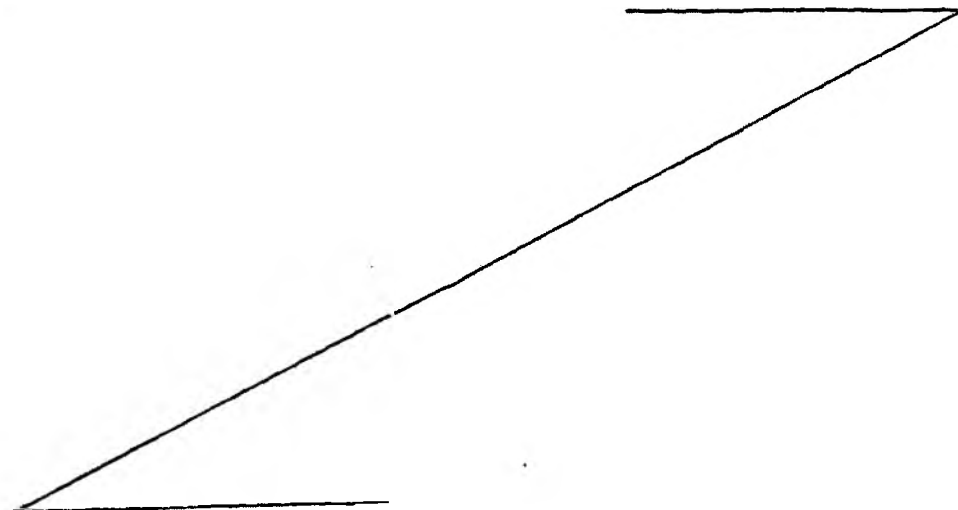
30

Las soluciones 1 a 10 se aplican por medio de un conjunto de

cilindros que comprenden cilindros giratorios en sentidos opuestos, sobre chapas desengradas por vía alcalina por pulverización y después enjuagados por agua y exprimidas entre cilindros de caucho. Se colocan las chapas en una estufa a 220°C hasta obtener una temperatura del orden de 80°C durante 17 segundos y en una estufa a 240°C hasta obtener una temperatura del orden de 200°C durante 90 segundos. Se forman capas de un peso superficial de 0,1 a 0,2 g/m² sobre un acero de color azul-gris y sobre aluminio y acero galvanizado de color gris.

Se revisten las muestras así tratadas de una laca de acrilato y de otra laca de poliéster para revestimiento en bobinas y se mide su adherencia mediante un ensayo de flexión así como su resistencia a la corrosión mediante un ensayo de pulverización de sal según el método ASTM - B 117. Se obtienen aquí valores que, en comparación a las soluciones de base de Cr VI/CR III/SiO₂ corresponden a resultados al menos equivalentes e incluso en algunos casos, un poco mejores, con el método operatorio según la invención.

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.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas con soluciones crómicas, en particular de superficies de hierro, cinc y aluminio, caracterizado porque se moja la superficie metálica limpia - con una solución acuosa ácida que contiene iones cromo III, iones fosfato y ácido silícico finamente dividido, y porque se seca a continuación la - película de solución, en particular en caliente.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado - porque la solución acuosa contiene además iones acetato, iones maleato, iones cinc y/o iones manganeso.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracteriza- do porque la relación molar Cr III : PO₄ : (acetato y/o maleato) : SiO₂ - de la solución es igual a 1 : (0,3 a 30) : (0 a 5) : (0,5 a 10) y porque la relación molar Cr III : (PO₄ + acetato y/o maleato) es igual a 1 : (0,7 a 30).

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, ca- racterizado porque la relación molar Cr III : (Zn y/o Mn) de la solución es de 1 : (> 0 a 3).

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, ca- racterizado porque el peso superficial de la capa seca está comprendido - entre 0,03 y 0,6 g/m².

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, ca- racterizado porque la solución utilizada para la humectación presenta un residuo de evaporación de 5 a 150 g/l.

25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, ca- racterizado porque se humecta la superficie metálica con una película lí- quida de 2,5 a 25 ml/m².

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, ca- racterizado porque se seca la película de solución a una temperatura del órden de 70 a 300°C.

9.- Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas con soluciones crómicas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria, consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FEB. 1978

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez 