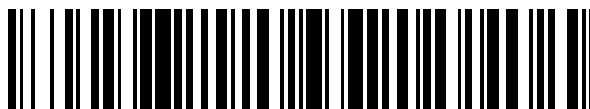


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 952**

51 Int. Cl.:

C23C 22/47 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2007** **E 07714506 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 1995348**

54 Título: **Disolución de tratamiento para formar un recubrimiento químico de cromo trivalente negro sobre cinc o aleación de cinc y método de formación del recubrimiento químico de cromo trivalente negro sobre cinc o aleación de cinc**

30 Prioridad:

17.02.2006 JP 2006041178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.04.2014

73 Titular/es:

**DIPSOL CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
3-9, GINZA 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-0061, JP**

72 Inventor/es:

**INOUE, MANABU y
YUASA, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 952 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Disolución de tratamiento para formar un recubrimiento químico de cromo trivalente negro sobre cinc o aleación de cinc y método de formación del recubrimiento químico de cromo trivalente negro sobre cinc o aleación de cinc

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una disolución de tratamiento para formar, sobre la superficie de cinc o aleación de cinc, una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra, exenta de cromo hexavalente, con un aspecto negro y brillante uniforme y una buena resistencia a la corrosión, y a un método para formar la película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra.

Antecedentes de la técnica

- 10 Recientemente, se ha usado ampliamente un método que usa galvanizado de cinc o aleación de cinc, como un método para inhibir la corrosión de la superficie de un metal. Sin embargo, el galvanizado por sí mismo no proporciona una resistencia a la corrosión suficiente, y por lo tanto, se ha usado ampliamente en la industria un tratamiento con ácido crómico después del galvanizado, es decir, el llamado tratamiento de cromado. Por otra parte, se ha señalado que el cromo hexavalente daña al cuerpo humano y al medio ambiente, y como resultado, las
- 15 medidas para regular el uso del cromo trivalente han ganado impulso. Una alternativa a una película de recubrimiento formada con cromo hexavalente es una película de recubrimiento de prevención del óxido en la que se usa cromo trivalente. Por ejemplo, el artículo de patente 1 describe un método de tratamiento que usa una mezcla de cromo trivalente, un fluoruro, un ácido orgánico, un ácido inorgánico y una sal de metal tal como sulfato de cobalto. Sin embargo, este baño tiene problemas medioambientales, puesto que se usa un fluoruro en el baño. Por
- 20 otra parte, el artículo de patente 2 propone antioxidante exento de cromo hexavalente, en el que se usa un ácido fosfórico, una sal de un metal tal como Mo, Cr^{3+} o Ti, y un oxidante. Sin embargo, en este método todavía hay posibilidad de que el cromo trivalente sea oxidado a cromo hexavalente, debido al uso de una gran cantidad de un oxidante.

- 25 El artículo de patente 3 propone un tratamiento de conversión química, en el que se usa fósforo, un metal tal como Mo y cromo trivalente, pero no se usa fluoruro. Sin embargo, como resultado del ensayo de confirmación de los autores de la invención, se encontró que no se podía reproducir una resistencia a la corrosión satisfactoria. Además, el artículo de patente 4 describe un método de tratamiento en el que se usan de 5 a 100 g/l de cromo trivalente, nitrato, un ácido orgánico y una sal de un metal tal como cobalto. Puesto que en este método las concentraciones de cromo y similares son altas, y el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura elevada, este método tiene la ventaja
- 30 de que se puede obtener una película gruesa, y por consiguiente una buena resistencia a la corrosión, pero la desventaja de que no se puede obtener una resistencia a la corrosión estable debido a la dificultad de formar una película estable y densa. Además, el método también es desventajoso en el tratamiento de aguas residuales, puesto que el baño de tratamiento contiene cromo en alta concentración y también se usa en el mismo una gran cantidad de un ácido orgánico. Además, en cuanto al aspecto de la película, solo se puede obtener aspecto incoloro y color
- 35 de interferencia. En relación con esto, en cuanto a la formación de una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc-níquel (% de Ni en la película es 8% o más) o cinc-hierro, el artículo de patente 5 describe un método de tratamiento con una disolución acuosa ácida que contiene un compuesto ácido de fósforo y cromo trivalente. Además, en cuanto a la formación de una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente de color de interferencia sobre cinc-níquel (% de Ni en la película es 8% o más), el
- 40 artículo de patente 6 describe un método de tratamiento con una disolución acuosa ácida que contiene también un compuesto de fósforo, cromo trivalente, y además iones halato. Sin embargo, la tasa de codeposición de Ni de gran parte de los galvanizados de aleación de cinc-níquel producidos de hecho cae por debajo del 8%, y por lo tanto este método tiene problemas prácticos en la obtención de un aspecto negro. Además, en relación con el galvanizado de aleación de cinc-hierro, no se ha proporcionado una resistencia a la corrosión suficiente. Como otros métodos, el
- 45 artículo de patente 7 propone un método de tratamiento que usa cromo trivalente en una concentración baja, un ácido orgánico y una sal de un metal tal como níquel, mientras que el artículo de patente 8 propone un método de tratamiento que usa cromo trivalente en una concentración baja y un ácido orgánico. Sin embargo, estos métodos proporcionan una resistencia a la corrosión que es menos suficiente que el cromado convencional.

- 50 La disolución de tratamiento descrita en el artículo de patente 9 desarrollada por los presentes autores de la invención, proporciona un buen aspecto negro y una buena resistencia a la corrosión más que comparable con el cromado usando cromo hexavalente. Además, los autores de la presente invención han evaluado que la disolución de tratamiento en el artículo de patente 10 o artículo de patente 11, proporciona una resistencia a la corrosión peor pero un aspecto negro mejor que el cromado negro convencional. Sin embargo, estas disoluciones de tratamiento de conversión química tienen todas el problema de tener una vida corta del baño de tratamiento, puesto que la
- 55 disolución de tratamiento proporciona un aspecto negro reducido ya que los iones de cinc se acumulan en la disolución de tratamiento al disolverse del cinc o aleación de cinc sobre la superficie del sustrato tratado por tratamiento de conversión química del cinc o aleación de cinc.

Artículo de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa examinada nº Sho 63-015991;

Artículo de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa nº Hei 10-183364;

Artículo de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2000-54157;

Artículo de patente 4: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2000-509434;

Artículo de patente 5: Patente de EE.UU. nº 5415702;

5 Artículo de patente 6: Patente de EE.UU. nº 5407749;

Artículo de patente 7: Patente de EE.UU. nº 4578122;

Artículo de patente 8: Patente de EE.UU. nº 5368655;

Artículo de patente 9: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2003-268562;

Artículo de patente 10: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2005-187925; y

10 Artículo de patente 11: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2005-206872.

El documento EP 1484432 se refiere a una disolución de tratamiento para formar un recubrimiento químico exento de Cr hexavalente negro sobre un sustrato galvanizado de Zn o aleación de Zn y a un método para formar dicho recubrimiento.

Descripción de la invención

15 Problemas que va a resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar: una disolución de tratamiento para formar sobre la superficie de cinc o aleación de cinc, una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente exenta de cromo hexavalente con un aspecto negro uniforme y una buena resistencia a la corrosión, teniendo la disolución de tratamiento una vida del baño de tratamiento más larga; y un método para formar la película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra.

20

Medios para la solución de los problemas

La presente invención proporciona una disolución de tratamiento según la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas a la misma.

25 Para resolver los problemas anteriores, los autores de la presente invención han hecho un examen exhaustivo y han encontrado que la función del baño de tratamiento se puede mantener estable a lo largo de un periodo largo usando un líquido de tratamiento de conversión química que tiene una determinada composición, y manteniendo la concentración del compuesto de azufre en la disolución de tratamiento dentro de un determinado intervalo de concentración, dependiendo de la concentración de iones de cromo trivalente y la concentración de iones de cinc acumuladas por el tratamiento de conversión química. Como resultado, los autores de la presente invención han completado la presente invención.

30

Además, la presente invención también proporciona un método para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc o aleación de cinc, usando la disolución de tratamiento, comprendiendo el método la etapa de ajustar una concentración de iones de cinc en la disolución de tratamiento en una fase inicial (en una preparación de baño inicial) en el intervalo de 0,002 a 0,15 mol/l, en donde la concentración de iones de cinc es controlada para que no esté fuera del intervalo de 0,002 a 0,15 mol/l.

35

Además, la presente invención también proporciona un método para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc o aleación de cinc, comprendiendo el método la etapa de llevar a cabo un tratamiento de conversión química sobre el cinc o aleación de cinc, usando la disolución de tratamiento, con la disolución mantenida a una temperatura de 10 a 60 °C.

40 Además, la presente invención también proporciona un metal recubierto con cinc o aleación de cinc que tiene una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra formada llevando a cabo un tratamiento de conversión química sobre el cinc o aleación de cinc con la disolución de tratamiento.

Efecto de la invención

45 La presente invención permite formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra exenta de cromo hexavalente, que tiene un aspecto negro y resistencia a la corrosión excelentes, y que tiene un aspecto negro y brillante uniforme y estable, y resistencia a la corrosión. Además, la disolución de tratamiento de conversión química según la presente invención es una disolución para un baño de tratamiento de conversión química que logra una reducción baja de la negrura, que tiene una vida más larga y que contiene cromo trivalente en una concentración baja, que es ventajoso en el tratamiento de aguas residuales, y por lo tanto tiene un buen

comportamiento del coste.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El sustrato usado en la presente invención puede estar hecho de cualquiera de los siguientes materiales: diferentes metales tales como hierro, níquel y cobre; aleaciones de los mismos; y metales y aleaciones tales como aluminio, que se han sometido a tratamiento de conversión de cincado, y pueden tener cualquiera de diferentes formas tales como formas de tipo placa, rectangular, tipo columna, cilíndrica y esférica.

El sustrato anterior se galvaniza con cinc o una aleación de cinc mediante el método habitual. El galvanizado de cinc se puede depositar sobre el sustrato usando cualquiera de los siguientes baños: un baño ácido/neutro tal como un baño de ácido sulfúrico, un baño de fluoro de boro, un baño de cloruro potásico, un baño de cloruro sódico o un baño de cloruro amónico-cloruro potásico; o un baño alcalino tal como un baño de cianuro, un baño de cincato o un baño de ácido pirofórico, pero en particular, se prefiere un baño de cincado. El galvanizado de aleación de cinc se puede llevar a cabo usando un baño de cloruro amónico o un baño alcalino tal como un baño de quelato orgánico.

Además, el galvanizado de aleación de cinc puede ser galvanizado de aleación de cinc-hierro, galvanizado de aleación de cinc-níquel, galvanizado de aleación de cinc-cobalto o galvanizado de aleación de estaño-cinc, pero se prefiere el galvanizado de aleación de cinc-hierro. El galvanizado de cinc o aleación de cinc se puede depositar sobre un sustrato con cualquier espesor, pero preferiblemente con un espesor de 1 μm o más, y más preferiblemente con un espesor de 5 a 25 μm .

En la presente invención, después de que se ha depositado el galvanizado de cinc o aleación de cinc sobre un sustrato de acuerdo con el método anterior, el sustrato galvanizado se pretrata de forma adecuada, por ejemplo, lavándolo con agua, y opcionalmente se activa con ácido nítrico, según sea necesario. Después, el galvanizado de cinc o aleación de cinc se somete a tratamiento de conversión química mediante un tratamiento de inmersión o similar, usando una disolución de tratamiento para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra según la presente invención.

La disolución de tratamiento para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc o aleación de cinc según la presente invención, contiene: iones de cromo trivalente; un agente de quelación capaz de formar un complejo soluble en agua con el cromo trivalente; iones de cinc; un compuesto orgánico de azufre; e iones fosfito.

En la disolución de tratamiento de la presente invención, se puede usar cualquier compuesto de cromo que contenga iones de cromo trivalente como fuente de iones de cromo trivalente. Sin embargo, la fuente debe ser preferiblemente una sal de cromo trivalente tal como cloruro de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, fosfato de cromo o acetato de cromo, o, alternativamente, los iones de cromo trivalente se pueden obtener por la reducción de iones de cromo hexavalente de ácido crómico, ácido dicrómico y similares, con un agente de reducción. La fuente especialmente preferible de iones de cromo trivalente es el nitrato de cromo. Se puede usar una de las fuentes anteriores de iones de cromo trivalente o cualquier combinación de al menos dos de ellos. La concentración de iones de cromo trivalente en la disolución de tratamiento no está limitada desde el punto de vista de su rendimiento, pero preferiblemente debe ser tan baja como sea posible desde el punto de vista del tratamiento de las aguas residuales.

Por lo tanto, la concentración de iones de cromo trivalente en la disolución de tratamiento preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,01 a 0,3 (mol/l) [de 0,5 a 15 (g/l)] y más preferiblemente de 0,02 a 0,2 (mol/l) [de 1 a 10 (g/l)], teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión y similares. En la presente invención, el uso de cromo trivalente en dicha concentración baja es ventajoso desde el punto de vista del tratamiento de las aguas residuales y del coste.

El agente de quelación capaz de formar un complejo soluble en agua con los iones de cromo trivalente usado en la disolución de tratamiento según la presente invención puede ser: un ácido hidroxicarboxílico tal como ácido tartárico o ácido málico; cualquiera de ácidos monocarboxílicos distintos de ácido fórmico y ácido acético; un ácido carboxílico polivalente tal como un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido cítrico o ácido adípico o un ácido aminocarboxílico tal como ácido glicínico. Obsérvese que entre los ácidos monocarboxílicos, el ácido fórmico y el ácido acético no son adecuados como agente de quelación, pero se puede añadir cada uno a la disolución de tratamiento según la presente invención según sea necesario, puesto que cada uno de estos ácidos tiene un efecto de promoción del negro como un agente de tamponamiento. Como agente de quelación, se puede usar uno de los ácidos mencionados antes y sales de los mismos (p. ej., sales de sodio, potasio, amonio y similares) o cualquier combinación de al menos dos de ellos. La concentración del agente de quelación en la disolución de tratamiento no está limitada, pero debe estar preferiblemente en el intervalo de 1 a 40 g/l, y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 35 g/l en total. La relación molar del agente de quelación a los iones de cromo trivalente en la disolución de tratamiento según la presente invención [concentración de agente de quelación (mol/l)/concentración de iones de cromo trivalente (mol/l)] debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 4, y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 2. Además, el método para mezclar el compuesto de cromo trivalente y el agente de quelación no está particularmente limitado, pero el compuesto de cromo trivalente y el agente de quelación se pueden usar después de mezclar y calentar a una temperatura de 60 °C o más previamente, para así facilitar la formación de un complejo, por ejemplo.

El compuesto de azufre usado en la disolución de tratamiento según esta invención es un compuesto orgánico de azufre. Los ejemplos de compuestos inorgánicos de azufre según un ejemplo de referencia, incluyen compuestos tales como sulfuro sódico, sulfuro potásico, sulfuro amónico, sulfuro cálcico, tiosulfato sódico e hidrogenosulfuro sódico. Los ejemplos específicos de compuestos orgánicos de azufre incluyen: tioureas tales como tiourea, aliltiourea, etilentiourea, dietiltiourea, difeniltiourea, toliltiourea, guaniltiourea y acetiltiourea; mercaptanos tales como mercaptoetanol, mercaptohipoxantina, mercaptobencimidazol y mercaptobenzotiazol; ácido tiocianico y sales de los mismos; compuestos amínicos tales como aminotiazol; ácidos tiocarboxílicos tales como ácido tiofórmico, ácido tioacético, ácido tiomálico, ácido tioglicólico, ácido tioglicólico, ácido tiocarbámico y ácido tiosalicílico; sales de esos ácidos tiocarboxílicos; ácido ditiocarboxílicos tales como ácido ditiofórmico, ácido ditioacético, ácido ditioglicólico, ácido ditioglicólico y ácido ditiocarbámico; y sales de estos ácidos tiocarboxílicos. Entre estos compuestos orgánicos de azufre son más preferidos las tioureas, ácidos tiocarboxílicos, ácidos ditiocarboxílicos y sales de los mismos, y en particular son más preferidos la tiourea, ácido tioacético, ácido tioglicólico, ácido tiomálico, ácido tiomaleico, ácido ditioglicólico, las sales de sodio de los mismos y sales de amonio de los mismos. La concentración de ion de cinc C (mol/l), la concentración de ion de cromo trivalente A (mol/l), y la concentración del compuesto de azufre D (mol/l) en la disolución de tratamiento según esta invención, están en el intervalo representado por la siguiente expresión (1), deben estar preferiblemente en el intervalo representado por la siguiente expresión (2) y más preferiblemente deben estar en el intervalo representado por la siguiente expresión (3).

$$0,0431C + A/4 \geq D \geq 0,0431C + A/50 \quad \text{Expresión (1)}$$

$$0,0431C + A/5 \geq D \geq 0,0431C + A/30 \quad \text{Expresión (2)}$$

$$0,0431C + A/6 \geq D \geq 0,0431C + A/20 \quad \text{Expresión (3)}$$

No se prefiere que la concentración del compuesto de azufre D en la disolución de tratamiento supere el intervalo representado por la expresión (1), puesto que esta condición permite que la película de recubrimiento de conversión química tenga insuficiente resistencia a la corrosión. Además, no se prefiere que la concentración del compuesto de azufre D en la disolución de tratamiento esté por debajo de este intervalo, puesto que esta condición hará que la negrura de la película de recubrimiento de conversión química sea insuficiente.

La concentración de iones de cinc en la disolución de tratamiento según esta invención está en el intervalo de 0,002 a 0,45 (mol/l), y en una fase inicial (en una preparación del baño inicial) en el intervalo de 0,002 a 0,15 (mol/l). La existencia de iones de cinc en la disolución de tratamiento según esta invención en una fase inicial (en una preparación del baño inicial) mejora la resistencia a la corrosión de la película de recubrimiento de conversión química. Específicamente, la concentración de iones de cinc en una fase inicial (en una preparación del baño inicial) está en el intervalo de 0,002 a 0,15 (mol/l), preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,015 a 0,1 (mol/l) y más preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,05 a 0,1 (mol/l). Después, la concentración de iones de cinc aumenta con el avance del tratamiento de conversión química. La concentración de iones de cinc en el baño de tratamiento durante el tratamiento está en el intervalo de 0,002 a 0,45 (mol/l), preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,015 a 0,3 (mol/l), y más preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,05 a 0,25 (mol/l). Una concentración de iones de cinc demasiado alta en el baño de tratamiento no es preferible puesto que esto hace que la película de recubrimiento de conversión química tenga una resistencia a la corrosión y negrura insuficientes. El método para medir los iones de cinc con el fin de controlar la concentración de iones de cinc en el tratamiento de conversión química no está particularmente limitado, pero la concentración de iones de cinc se puede controlar con precisión por un método conocido tal como análisis titrimétrico, espectrometría de plasma de iones o espectrometría de absorción atómica. La concentración de iones de cromo trivalente también se puede controlar por un método similar.

La razón por la que el líquido de tratamiento de conversión química según la presente invención permite la formación de una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente exenta de cromo hexavalente con un aspecto negro uniforme y una buena resistencia a la corrosión, una propiedad de larga duración de la misma y una vida del baño prolongada, no está clara. Sin embargo, la razón se puede suponer que es la siguiente.

Primero, los iones de hidrógeno hacen que el cinc en la superficie del sustrato de metal se disuelva en el líquido de tratamiento, y esto aumenta la concentración de iones de hidrógeno sobre la superficie del metal para producir un hidróxido de cromo en la misma. Además, la reacción de los iones de cromo trivalente y un compuesto de azufre produce un sulfuro metálico negro en la misma. Después, estos compuestos metálicos así producidos forman una película, y por lo tanto se desarrolla una película de recubrimiento de conversión química negra. En esta reacción, un aumento de la concentración de cinc en el baño de tratamiento debe suprimir la disolución del cinc, ralentizando así la formación de un recubrimiento de conversión química, y haciendo imposible obtener una buena película negra. Por consiguiente, manteniendo la relación molar de la concentración de iones de cinc al compuesto de azufre dentro de un determinado intervalo bajo, la reacción de ennegrecimiento de los iones de cromo trivalente y del compuesto de azufre progresará rápidamente, de modo que se obtendrá una buena película, incluso aunque aumente la concentración de cinc. Específicamente, la relación molar de la concentración de iones de cinc al compuesto de azufre se puede mantener dentro de un determinado intervalo bajo, por un método de añadir un compuesto de azufre dentro de un determinado intervalo, de acuerdo con una determinada concentración de cromo trivalente en el baño de tratamiento y aumentando la concentración de iones de cinc en el baño de tratamiento por el tratamiento de conversión química. La expresión (1) propuesta en la presente invención es una fórmula empírica obtenida antes, y

la figura 1 muestra el intervalo de la relación de la concentración del compuesto de azufre D a la concentración de cinc en el caso donde la concentración de cromo trivalente en la disolución de tratamiento es 0,08 mol/l.

La existencia adicional de un agente quelante capaz de formar un complejo soluble en agua con el cromo trivalente en la disolución de tratamiento anterior probablemente suprimirá la tasa de deposición de un hidróxido de cromo y por lo tanto hará una película más densa. Además, la existencia adicional de los iones fosfito hasta una determinada concentración, producirá un efecto de tamponamiento, y por lo tanto da a la película no solo un determinado espesor y buena adherencia, sino también mejor uniformidad y resistencia a la corrosión. Un ejemplo específico de un método de adición de un compuesto de azufre de acuerdo con el aumento de la concentración de iones de cinc producido por el tratamiento de conversión química en la disolución de tratamiento de acuerdo con esta invención, puede ser un método de adición de un fluido complementario. Dicho fluido complementario solo debe contener un compuesto de azufre y la composición de la disolución no está particularmente limitada. Sin embargo, el fluido complementario puede ser, por ejemplo, una disolución acuosa que contiene:

fosfito sódico pentahidrato	5 g/l
nitrito de cromo	40 g/l
compuesto de azufre	8 g/l.

Además, el momento para una adición o la cantidad de dicho fluido complementario no están particularmente limitados, siempre que la concentración de cinc pueda estar dentro de un intervalo predeterminado, y por lo tanto, el fluido complementario se puede añadir de forma intermitente o continua, según sea necesario.

Una fuente de iones fosfito en la disolución de tratamiento de acuerdo con esta invención, puede ser un ácido fosforoso o un fosfito tal como fosfito sódico o fosfito potásico, por ejemplo. La concentración de iones fosfito en el baño de tratamiento está en el intervalo de 0,01 a 0,6 (mol/l), debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,4 (mol/l), y más preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,03 a 0,2 (mol/l).

La disolución de tratamiento de acuerdo con esta invención puede contener también iones metálicos distintos de los iones de cromo trivalente. Dichos iones metálicos pueden ser iones metálicos de monovalentes a hexavalentes, pero preferiblemente los iones metálicos son iones de cobalto, níquel, silicio, hierro, titanio, circonio, tungsteno, molibdeno, estroncio, niobio, tántalo, manganeso, calcio, magnesio, aluminio y similares, y más preferiblemente los iones metálicos son iones de cobalto, iones de níquel e iones de hierro. La disolución de tratamiento puede contener uno o más tipos de iones metálicos seleccionados de estos iones metálicos. Dichos iones metálicos pueden estar contenidos en la disolución de tratamiento en cualquier concentración, pero preferiblemente deben estar contenidos como cationes en una concentración en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, y más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20 g/l en total. Una fuente de dichos iones metálicos pueden ser cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, oxoatos o similares de los iones metálicos.

Además, se puede obtener un aspecto negro bueno sobre el galvanizado de cinc o aleación de cinc, por adición en la disolución de tratamiento según la presente invención, de uno o más tipos de iones de ácidos inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en iones de cualquiera de oxoácidos de fósforo distintos del ácido fosforoso, iones cloruro, iones nitrito e iones sulfato. Una fuente de iones de oxoácido de fósforo puede ser un oxoácido de fósforo tal como ácido fosfórico o ácido hipofosforoso, o una sal de los mismos. Una fuente de iones cloruro puede ser ácido clorhídrico o una sal de cloruro tal como cloruro sódico o cloruro potásico. Una fuente de iones sulfato puede ser un oxoácido sulfurado tal como ácido sulfúrico o ácido sulfuroso, o una sal de los mismos. Una fuente de iones nitrito puede ser ácido nítrico, ácido nitroso o similares, o una sal de los mismos. En la disolución de tratamiento de acuerdo con la presente invención, también se puede usar uno de los ácidos anteriores y sales de los mismos, o una mezcla de dos o más de ellos. La concentración de los iones de ácido inorgánico en la disolución de tratamiento no está limitada, pero preferiblemente debe estar en el intervalo de 1 a 150 g/l, y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 80 g/l en total.

El pH de la disolución de tratamiento de acuerdo con la presente invención debe ser preferiblemente de 0,5 a 4, más preferiblemente de 1 a 3. El pH se puede ajustar a este intervalo usando el ácido inorgánico anterior, un ácido orgánico, un hidróxido alcalino, amoníaco en agua o similares.

La película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra se forma sobre el galvanizado de cinc o aleación de cinc mediante el tratamiento de conversión química del galvanizado de cinc o aleación de cinc, usando la disolución de tratamiento anterior de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, por inmersión del galvanizado de cinc o aleación de cinc en la disolución de tratamiento. Una temperatura de la disolución de tratamiento preferiblemente debe estar en el intervalo de 10 a 60 °C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 50 °C. Un tiempo de inmersión en la disolución de tratamiento preferiblemente debe estar en el intervalo de 5 a 600 segundos y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 120 segundos. En relación con esto, el galvanizado de cinc o aleación de cinc se puede sumergir en una disolución de ácido nítrico diluido con el fin de activar la superficie del galvanizado de cinc o aleación de cinc, antes del tratamiento de conversión química de cromo trivalente. Las condiciones y las operaciones de tratamiento distintas de las descritas antes pueden seguir el método de tratamiento de cromo hexavalente convencional. Además, después del tratamiento de conversión química de cromo trivalente

según la presente invención, el cinc o aleación de cinc se puede lavar con agua, sumergir en una disolución que contiene fosfato crómico o un líquido de acabado que contiene fosfato crómico y cinc y/o una resina, y secar sin lavar con agua. Esto permite formar la película negra con todavía mejor resistencia a la corrosión.

- 5 Además, el sobrerrecubrimiento de la película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente puede mejorar la resistencia a la corrosión de la misma, y por lo tanto es un medio muy eficaz para lograr resistencia a la corrosión más prolongada. Por ejemplo, el galvanizado de cinc o aleación de cinc se puede someter primero al tratamiento de cromo trivalente anterior, después lavar con agua, después sumergir en una disolución de sobrerrecubrimiento o someter a un tratamiento electrolítico en la misma, y después secar. Alternativamente, el galvanizado de cinc o aleación de cinc se puede secar después del tratamiento de cromado trivalente, y después además sumergir en una disolución de sobrerrecubrimiento o someter a un tratamiento electrolítico en la misma, y después secar. Aquí, como sobrerrecubrimiento se puede usar de forma eficaz también una película inorgánica hecha de silicatos, fosfatos o similares, una película orgánica hecha de polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, polipropileno, resina de metacrilato, policarbonato, poliamida, poliacetal, resina de fluoruro, resina de urea, resina fenólica, resina de poliéster insaturado, poliuretano, resina alquídica, resina epoxídica, resina de melamina o similares.

Como disolución de sobrerrecubrimiento para el sobrerrecubrimiento de dicha película, se puede usar DIPCOAT W o CC445 disponibles en Dipsol Chemicals Co., Ltd., o similares. El espesor del sobrerrecubrimiento puede ser de cualquier valor, pero preferiblemente debe ser de 0,1 a 30 μm .

Ejemplos

- 20 Ejemplos 1 a 4 y ejemplos comparativos 1 a 5

- Se llevaron a cabo ensayos usando disoluciones acuosas que contenían iones de cromo trivalente en la concentración (A) de 0,08 mol/l con los siguientes componentes añadidos. (Obsérvese que la fuente de iones de cromo trivalente era nitrato de cromo, la fuente de iones de cinc era nitrato de cinc, el compuesto de azufre era ácido ditioglicólico, la fuente de iones fosfito era fosfito sódico, y el agente de quelación era ácido oxálico). El pH de la disolución de tratamiento era 1,9, y el tratamiento se llevó a cabo con agitación al aire, en las condiciones de una temperatura de 25 °C y tiempo de 60 s. El secado se llevó a cabo a 80 °C durante 20 min. Como panel galvanizado, se usó [0] una placa de acero galvanizada con cincato de cinc (NZ-98) con un espesor de 8 μm . Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ensayo nº	Concentración de iones de cinc (C) (mol/l) (g/l)	Concentración de compuesto de azufre (D) (mol/l)	Concentración de iones fosfito (mol/l)	Concentración de agente de quelación (mol/l)	Aspecto	Resistencia a la corrosión (Hr)	0,0431C + A/4	0,0431C + A/50
Ejemplo 1	0,076 5	0,01	0,05	0,1	Negro uniforme	120	0,023	0,0049
Ejemplo 2	0,15 10	0,015	0,1	0,1	Negro uniforme	120	0,026	0,0081
Ejemplo 3	0,306 20	0,02	0,15	0,1	Negro uniforme	120	0,033	0,015
Ejemplo 4	0,076 5	0,01	0,15	0,1	Negro uniforme	144	0,023	0,0049
Ejemplo comparativo 1	0,076 5	0,01	0	0	Negro claro	24	0,023	0,0049
Ejemplo comparativo 2	0,076 5	0,01	0,05	0	Color de interferencia no uniforme	24	0,023	0,0049
Ejemplo comparativo 3	0	0,01	0,05	0,1	Negro uniforme	72	0,02	0,0016
Ejemplo comparativo 4	0,076 5	0,01	0	0,1	Negro uniforme	24	0,023	0,0049
Ejemplo comparativo 5	0,306 20	0,01	0,15	0,1	Color de interferencia no uniforme	120	0,033	0,015
Ejemplo comparativo 6	0,306 20	0,035	0,15	0,1	Negro	24	0,033	0,015

Ejemplos 5 a 8

- 5 Los ensayos se llevaron a cabo usando disoluciones acuosas que contenían iones de cromo trivalente en la concentración (A) de 0,08 mol/l con los siguientes componentes añadidos. (Obsérvese que la fuente de iones de cromo trivalente era nitrato de cromo, la fuente de iones de cinc era nitrato de cinc, el compuesto de azufre era ácido ditioglicólico, la fuente de iones fosfito era fosfito sódico, y el agente de quelación era ácido oxálico). El pH de la disolución de tratamiento era 1,9, y el tratamiento se llevó a cabo con agitación al aire, en las condiciones de una temperatura de 25 °C y tiempo de 60 s. Además, después del tratamiento de conversión química, el panel galvanizado se sumergió en un líquido de acabado que contenía fosfato crómico y cinc, Dipsol ZTB-118 (disolución acuosa 20 ml/l) a 50 °C durante 10 s, y después se secó sin lavar con agua. El secado se llevó a cabo a 80 °C
- 10 durante 20 min. Como panel galvanizado, se usó [0] una placa de acero galvanizada con cincato de cinc (NZ-98) con un espesor de 8 µm. Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo nº	Concentración de iones de cinc (C) (mol/l) (g/l)	Concentración de compuesto de azufre (D) (mol/l)	Concentración de iones fosfito (mol/l)	Concentración de agente de quelación (mol/l)	Aspecto	Resistencia a la corrosión (Hr)	0,0431C + A/4	0,0431C + A/50
Ejemplo 5	0,076 5	0,01	0,05	0,1	Negro uniforme	240	0,023	0,0049
Ejemplo 6	0,15 10	0,015	0,1	0,1	Negro uniforme	240	0,026	0,0081
Ejemplo 7	0,306 20	0,02	0,15	0,1	Negro uniforme	168	0,033	0,015
Ejemplo 8	0,076 5	0,01	0,15	0,1	Negro uniforme	240	0,023	0,0049

Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra el intervalo de la relación de la concentración del compuesto de azufre D a la concentración de cinc en el caso donde la concentración de cromo trivalente en la disolución de tratamiento es 0,08 mol/l.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una disolución de tratamiento para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc o aleación de cinc, comprendiendo la disolución:
 - un ion de cromo trivalente;
- 5
 - un agente de quelación capaz de formar un complejo soluble en agua con el ion de cromo trivalente;
 - un ion de cinc;
 - un compuesto orgánico de azufre; y
 - un ion fosfito,
- 10 en donde una concentración de iones de cinc C (mol/l), una concentración de iones de cromo trivalente A (mol/l), y una concentración del compuesto de azufre D (mol/l) en la disolución de tratamiento, están en el intervalo representado por la siguiente expresión (1)
$$0,0431C + A/4 \geq D \geq 0,0431C + A/50$$
- 15 2.- La disolución de tratamiento según la reivindicación 1, en donde una concentración de iones de cinc C en la disolución de tratamiento está en el intervalo de 0,002 a 0,45 mol/l.
- 3.- La disolución de tratamiento según la reivindicación 1, en donde una concentración de iones fosfito en la disolución de tratamiento está en el intervalo de 0,01 a 0,6 mol/l.
- 4.- Un método para formar una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra sobre cinc o aleación de cinc usando la disolución de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo el método las etapas de:
- 20 ajustar una concentración de iones de cinc en la disolución de tratamiento en una fase inicial (en una preparación de baño inicial) en el intervalo de 0,002 a 0,15 mol/l, en donde la concentración de iones de cinc es controlada de modo que no esté fuera del intervalo de 0,002 a 0,15 mol/l; o
- llevar a cabo un tratamiento de conversión química en el cinc o aleación de cinc usando la disolución de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, con la disolución mantenida a una temperatura de 10 a 60 °C.
- 25 5.- Un metal recubierto con cinc o aleación de cinc que tiene una película de recubrimiento de conversión química de cromo trivalente negra formada llevando a cabo un tratamiento de conversión química sobre el cinc o aleación de cinc con la disolución de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

FIG.1

INTERVALO DE USO DE COMPUESTO DE S DEPENDIENDO DE LA
CONCENTRACIÓN DE CINCO CON CONCENTRACIÓN DE Cr = 0,08 mol/l

