

653-p
Oficio: 11756
1er Art 45

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-028206- -00004-0000

Fecha: 2015-12-30 15:34:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 29



1/
29

TM TAMAYO
ROYALTIES • PATENTS • TRADEMARKS

cu

Señor
JEFE DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF: EXPEDIENTE: 14-28206
TITULO: "PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE CONTINUO"
ACTUACIÓN: RESPUESTA A EXAMEN DE PATENTABILIDAD
OFICIO: 11756

Estimados señores:

JOHAN SEBASTIAN GÓMEZ VILLA, domiciliado en esta ciudad, identificado con la Cédula de Ciudadanía No. **9868640** expedida en Pereira, Abogado titulado en ejercicio y portador de la Tarjeta Profesional No. **202.892** del Consejo Superior de la Judicatura, obrando en calidad de apoderado de los solicitantes, **CARLOS ENRIQUE MUÑOZ GARCIA**, **SARA ELISA MUÑOZ CASTAÑO**, **DAVID MUÑOZ CASTAÑO** Y **MARCELA MUÑOZ CASTAÑO** según poderes debidamente conferidos adjuntos a las diligencias administrativas de la referencia.

Encontrándome dentro del término legal comparezco para responder el oficio de Requerimiento No. 11756 del Examen de Patentabilidad notificado por fijación en lista No.40 de fecha 06 de octubre de 2015 emanado de esa oficina, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de 2.000 de C.A.N, damos respuesta en los siguientes términos.

3.- De la solicitud de patente

Título

Se corrige el título y se establece el título sugerido por el Sr. Examinador así:
"PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE CONTINUO PARA RECUBRIMIENTO DECORATIVO SOBRE UN SUSTRATO METÁLICO O



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1 L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com



PLÁSTICO CON ÁNODOS DE GRAFITO O PLOMO CON CONTROL DE PRODUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.”

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT):

Atendiendo las observaciones del señor examinador, respecto de las reivindicaciones se ha modificado la redacción del capítulo reivindicatorio el que consta de 8 reivindicaciones en total.

Por lo tanto se presenta un capítulo reivindicatorio corregido con 8 reivindicaciones de proceso. Eliminado los resultados esperados y funciones y dirigiendo las reivindicaciones de proceso a etapas específicas y sus características.

Todas las correcciones sustentadas en la memoria descriptiva original, sin que exceda el alcance de la invención inicialmente presentada.

4.- Determinación del Estado de la Técnica y Examen de Patentabilidad (Art. 14 D486)

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud inicial, febrero 11 de 2014, donde el examinador encontró los documentos D1, y D2 manifestando que estos anticipan la presente solicitud.

Estado de la técnica y examen da patentabilidad:

El “Proceso de cromado trivalente continuo para recubrimiento decorativo sobre un sustrato metálico o plástico con ánodos de grafito o plomo con control de producción de cromo hexavalente” en el preámbulo de las reivindicaciones ubican al examinador sobre la materia a reclamar, pero solo la parte caracterizante reclama la novedad y nivel inventivo del proceso por sus etapas específicas únicas; tampoco existente en ninguno de los antecedentes, ni evidente con la combinación de D1 y D2 como se explica a continuación.





Para dar claridad a la invención se aporta cuadro comparativo del primer análisis realizado por el señor examinador, donde en el cuadro anexo se identifican las similitudes y las características de nivel inventivo del su proceso; y conforme al análisis se presenta el capítulo reivindicatorio restringido a la materia patentable, soportada en la solicitud inicialmente presentada con una redacción adecuada; todo sin ampliar la materia reclamada, únicamente restringiendo y especificando el nivel inventivo de la solicitud.

La patente D1 US 5,413,646 hace referencia a los inconvenientes del espesor de capa deposito en los procesos de cromado trivalente, lo cuales están entre 2 micras a 5 micras, espesores que en el estado de técnica son espesores de tipo decorativo, debido a las capas delgadas depositadas. Para "piezas de trabajo" se requieren espesores mayores a 5 micras:

"Otro inconveniente asociado con los procesos de galvanoplastia de cromo trivalente es que el espesor de la capa de cromo depositada se ha limitado desde aproximadamente 2 micras a aproximadamente 5 micras. Por ejemplo, se han encontrado los procesos anteriores que emplean cromo trivalente para producir capas de cromo que tienen un espesor de aproximadamente 3 micras. Cuando se requiera una capa de cromo superior a aproximadamente 3 micras, los procesos de chapado trivalente convencionales NO LOGRAN producir el espesor deseado."(Col. 2; líneas 13 a 22)

La US 5,413,646 hace referencia a la preparación de un baño de recubrimiento que comprende cromo trivalente producido por reducción de un compuesto de Cr(VI) a Cr(III) empleando ácido crómico CrO_3 y utilizando como agente reductor metanol o ácido fórmico.

En la patente D1 US 5.413.646 : " En realizaciones especialmente preferidas de la invención, una composición de recubrimiento se prepara mediante la reducción con, por ejemplo, metanol o ácido fórmico un compuesto de cromo hexavalente soluble en agua, tales como CrO_3 , sustancialmente por completo a cromo trivalente. Para lograr la reducción sustancial de todo el cromo





hexavalente en un baño convencional, la cantidad de metanol debe ser de aproximadamente 80 ml / litro, o alrededor de 3 gramos CrO_3 a 1 ml de metanol." (Col. 2; líneas 66 a 74)

En nuestra solicitud la "preparación inicial" del baño se realiza partiendo **de una sal** como es el **sulfato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$** en reacción con productos que forman complejos con el $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$, en donde el cromo se encuentra ya en estado trivalente. **NO empleamos ácido crómico CrO_3 .**

El antecedente D1 US 5.413.646 hace referencia a la adición de sulfato de sodio como un catalizador, para mejorar la eficiencia catódica y se mantiene la adición suministrando cantidades y se añade sulfato de sodio al baño a una concentración de aproximadamente 35 g / L a aproximadamente 60 g / L, más preferiblemente de aproximadamente 37 g / L

En la patente D1 US 5.413.646:" Un catalizador de sulfato se añade preferiblemente a la solución en una proporción de al menos aproximadamente 1: 1 por la concentración de sulfato a trivalente de iones de cromo. Sulfato de iones aparentemente facilita la reacción en el cátodo. En una realización preferida de la invención para depositar capas metálicas que tienen grosores de hasta aproximadamente 160 micras, se añade sulfato de sodio al baño a una concentración de aproximadamente 35 g / L a aproximadamente 60 g / L, más preferiblemente de aproximadamente 37 g / L.

En nuestra solicitud **UNICAMENTENTE** se adiciona sulfato de sodio en la "preparación inicial", como aportador de conductividad, posteriormente se va formando como un subproducto de **reacciones de oxidación-reducción y neutralización, y va incrementado su concentración en el baño, ocasionando inconvenientes como: aumento en la resistividad del baño, reducción de la eficiencia catódica y efectos adversos en la calidad del recubrimiento, NO es un catalizador.** Para controlar el sulfato de sodio en el baño realizamos cristalizaciones para retirar el exceso. Reivindicación 8. "Proceso de cromado trivalente de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado





porque el complejo de cromo se descompone por acción de la corriente eléctrica y deposita CrO sobre el cátodo y libera anión SO_4^{2-} que se combina con los iones sodio que hay presentes en la solución formando Na_2SO_4 y también durante el mecanismo de reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} se produce un incremento en la acidez por la formación de H_2SO_4 donde el control de la acidez se efectúa con NaOH , Na_2CO_3 neutralizando la solución con formación de Na_2SO_4 " (Reivindicación 8, líneas 13 a 19)

En D1 US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico, motivada por un efecto de reducir el pH a valores por debajo de 2. US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico para lograr valores de pH muy bajo entre 0,5 a 1,5. "incluye una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para proporcionar un pH del baño de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5;" Col. 9, líneas 8 a 10"

La patente d1 US 5.413.646 hace referencia a: "Un compuesto de hierro soluble en agua y ácido sulfúrico también se añaden preferiblemente a la solución. Estos compuestos aparentemente ayudar a amortiguar el pH a entre 0,5 y 2,0, y más preferiblemente entre 1,0 y 1,5. Si el pH en el cátodo se eleva por encima de aproximadamente 2,0, el hierro precipitará como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Una realización preferida de la invención proporciona una composición de recubrimiento que tiene aproximadamente 10 a aproximadamente 12 g / L de hierro, en el que el hierro es suministrada por un compuesto de hierro inorgánica soluble en agua tal como sulfato de hierro". (Col. 3; líneas 8 a 16).

Queda claro que la US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico para lograr valores de pH bajos entre 0,5 y 2,0, busca evitar a precipitación del hierro férrico Fe^{+3} .

Nuestra solicitud trabaja con valores de pH 3,4 a 4,0:(Reivindicación 9, líneas 21 a 22):





"Reivindicación 9. Proceso de cromado trivalente de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el pH se debe controlar entre 3,4 de pH a 4,9 de pH,".

En nuestro proceso no se adiciona ácido sulfúrico, este se va formando como un subproducto de reacciones de reducción del Cr+6 a Cr+3, y va incrementado su concentración en el baño, ocasionando que el pH alcance valores por debajo de 3,0, ocasionando efectos adversos en la calidad del recubrimiento. El control del exceso de ácido sulfúrico formado se realiza con neutralización con soda cáustica, esta neutralización forma elimina ácido sulfúrico y forma sulfato de sodio."

En la nueva solicitud el ánodo de grafito es sometido a densidades de corriente altas, en consecuencia siempre producen alta oxidación de Cr+3 a Cr+6 , ocasionando una acumulación de Cr+6 en el baño con efectos adversos a la calidad del recubrimiento o colapso total del proceso, por falta de recubrimiento. Lo que se reclama entonces es el control del Cr+6 en baños de sulfato de cromo con electrodo de grafito o plomo.

"La adición de los reductores se realiza de manera controlada por consumo de amperios-hora procurando mantener el Cr+6 entre 0 ppm a 40 ppm, preferiblemente entre 0ppm 20 ppm, rango en el cual no hay un efecto adverso en la calidad del recubrimiento".

(Pág. 8; Líneas 21 a 23).

Los ánodos de grafito son de uso y conocimiento universal en el estado de la técnica.

En nuestra solicitud aprovechamos la ventaja que presenta este tipo de ánodos a la aplicación de altas densidades de corriente (A/dm²), comparados con los ánodos de titanio recubiertos con metales nobles.

"Con el empleo de ánodos de grafito en soluciones de cromado trivalente con iones , SO₄-2 se pueden emplear una mayor relación ánodo : cátodo, mayores





densidades de corriente, sin afectación importante en los electrodos, comparados con los electrodos de titanio recubiertos con metales nobles los cuales presentan tendencia al craqueado cuando están sometidos a altas densidades de corriente". (Página 5, líneas 23 a 27).

Con el uso de ánodos de grafito en el baño de la presente invención, la relación en el baño de ánodo/cátodo debe ser 3:1 y preferiblemente una relación de 2:1, una mayor relación y una mayor corriente directa mejoran la eficiencia del proceso, logrando una mayor área catódica de recubrimiento. La densidad de corriente aplicada debe estar entre 4dm2 a 12 A/dm2 y preferiblemente entre 5 A/dm2 a 8 A/dm2.

Respecto de D2, este artículo hace referencia a: "En el mercado internacional existen empresas que distribuyen actualmente productos para el montaje de baños de cromo trivalente; las condiciones varían según el tipo de piezas y el uso de las mismas. Los intervalos de operación son (Atotech, 2004; Enthone Inc., y McDermid, 2004): (Pág., 77. Col. 2 Párr. 4).

Es de conocimiento que Atotech distribuye baños al cloruro de cromo trivalente, Enthone distribuye baños al cloruro de cromo trivalente y McDermid distribuye baños al sulfato de cromo trivalente. En consecuencia el artículo no es preciso en un solo tipo de baños, hace referencia a un intervalo entre los procesos, pero no es una solución al problema y no permite ejecutar la invención del proceso reclamado con lo enunciado en el texto.

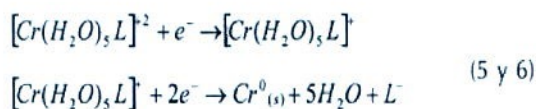
El artículo D2 **NO** hace referencia a la reducción del Cr+6 a Cr+3 o al control de producción de Cr+6 con reductores que generan sulfato de sodio.

En el artículo D2 hace referencia a baños de Cloruro de Cromo (III) y **NO** a baños de sulfato de Cromo (III): "Por su parte, Song y Chin (2002) han empleado soluciones más diluidas de 60 g/L de Cloruro de Cromo (III) empleando 28 g/l de formiatos y 12 g/L de acetatos, obteniendo también superficies cromadas, y se ha comprobado experimentalmente que los agentes





formadores de complejo participan activamente en las reacciones de reducción de Cr+3 (Song y Chin, 2002; y Kubicki, 1989) según el siguiente mecanismo:



Es claro que el artículo D2 se refiere a reducción de Cr+3 a Cr0, es decir que los agentes formadores de complejos tienen marcada influencia en la transformación del Cr+3 a Cr0 o en la descarga de metal de cromo depositado, esto se ve reflejado en las reacciones químicas (5 y 6) de Pág. 77, Col. 1, Párr. 4.

El artículo D2 hace referencia a: "Sin embargo, el cromo metálico no se puede obtener directamente a partir de una solución de sulfato o cloruro de cromo III, ya que el cromo forma complejos estables e inertes con los iones OH- y Cl- y también óxidos que interfieren en la reacción catódica, el cromo debe formar un complejo con un compuesto que libere fácilmente el ion Cr+3 y de esta manera se produzca la reducción a Cr0 (Song y Chin, 2002) (Pág. 77, Col. 1, Párr. 1)

La primera formación de sulfato de sodio, es de esperarse que se produzca cuando se descarga cromo metálico del complejo a la pieza, quedando un anión SO4-2, que luego se combina con iones sodio formando sulfato de sodio.

En nuestra solicitud hay una segunda formación que se produce como un subproducto de la reacción de reducción del Cr+6 a Cr+3, que es la que influencia el incremento de la concentración de sulfato de sodio que obliga a realizar la cristalización del baño para retirarlo

Por lo antes expuesto, ruego a usted dar por subsanado dicho requerimiento, sin perjuicio de lo cual desde ya nos acogemos a lo dispuesto por el inciso segundo del artículo 45 de la decisión 486 de la Comunidad Andina de Naciones que a la letra dice: "(...) Cuando la oficina nacional competente estimare que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces (...)"



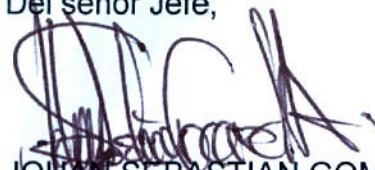
ANEXOS

- Descripción corregida con claridad y estableciendo diferencias específicas con el estado de la técnica.
- Reivindicaciones corregidas reclamando sólo las características de nivel inventivo del proceso.
- Cuadro comparativo del primer análisis realizado por el señor examinador donde se evidencia el nivel inventivo, conforme a las reivindicaciones corregidas sin ampliar la materia inicialmente reclamada.

NOTIFICACIONES

Mi poderdante y yo recibiremos notificaciones en la Secretaría de su Despacho o en mi Oficina de Abogado ubicada en la Carrera 13A No. 28-38 Ofc. 230 MZ. 2 Parque Central Bavaria de la ciudad de Bogotá D.C. o correo electrónico: info@tmtamayo.com.

Del señor Jefe,



JOHAN SEBASTIAN GOMEZ VILLA

No.9868640 expedida en Pereira

T.P.No. 202.892 del C.S.J.

PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE CONTINUO PARA RECUBRIMIENTO DECORATIVO SOBRE UN SUSTRATO METÁLICO O PLÁSTICO CON ÁNODOS DE GRAFITO O PLOMO CON CONTROL DE PRODUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.

5 SECTOR TECNOLÓGICO

La presente invención pertenece al campo de la electroquímica y está relacionada específicamente con un proceso para la producción industrial en continuo de revestimientos electroquímicos decorativos de cromado sobre sustratos metálicos o plásticos, con un baño a partir de soluciones de complejos de sulfato de cromo trivalente, eliminando el uso de ánodos de titanio recubiertos con metales nobles o platinizados de un alto costo y empleando ánodos de grafito o plomo a un costo más bajo y con control de producción de cromo hexavalente.

ESTADO DE LA TÉCNICA

El cromo es un metal de mucha importancia para una gran diversidad de aplicaciones industriales. Durante más de 70 años el proceso de cromado decorativo (espesores de capa de 0,2 micras a 3 micras) y cromado funcional (espesores de capa de > 10 micras y en algunos casos entre 50 a 150 micras), se han realizado con electrolitos a partir de ácido crómico, procesos con altos contenidos de ion Cr^{+6} , considerado por la OMS, como un carcinógeno. El cromo hexavalente ocasiona un alto impacto ambiental en acuíferos.

Las empresas que tienen implementado el cromado decorativo a partir de cromo hexavalente, conviven con los problemas de calidad asociados a este tipo de procesos, como son la baja eficiencia catódica del proceso, que ocasiona un bajo poder de penetración produciendo amarillos en las piezas con agujeros o ángulos, quemados o lechosidades en zonas de alta densidad de corriente, manchas o vetas.

Durante los últimos años el sector galvánico ha venido evolucionando a procesos tecnológicos más amigables con el medio ambiente y la salud, para la sustitución del cromado decorativo con cromo hexavalente.

Dentro de estas tecnologías, los procesos decorativos con mayor potencial de aplicabilidad son los de cromo trivalente (Cr^{+3}), que han venido desarrollándose y ocupando cada vez más la atención de los industriales.

Los recubrimientos electroquímicos de cromo trivalente decorativos han sido estigmatizados a lo largo del tiempo, por el costo, el color y estabilidad del proceso, esto ha ocasionado que su implementación no sea muy popular en grandes plantas o pequeños talleres.

Los baños de cromado trivalente decorativo se han desarrollado a partir de dos tecnologías: Sulfato de Cromo III y Cloruro de Cromo III.

Los baños de cromo decorativo a partir de Cloruro de Cromo III presentan algunas desventajas: el color es más oscuro y son más sensibles a las contaminaciones metálicas.

Los baños de cromado trivalente decorativos a partir de Cloruro de Cromo III, trabajan preferentemente con ánodo de grafito. En el ánodo se produce gas cloro (Cl_2), este desprendimiento de cloro en los ánodos ocasionando riesgos de seguridad y salud ocupacional, además de la corrosión a los equipos. No hay formación de oxígeno (O_2) en el ánodo de grafito, en consecuencia no se produce la oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} . Además, la composición del baño puede incluir aditivos a base de iones Br^- y HCOO^- que impiden la producción de Cr^{+6} , pero que no son tolerables en baños de cromado trivalente a partir Sulfato de Cromo III.

Los baños de cromo trivalente decorativos a partir de Sulfato de Cromo III, presentan un color más blanco, muy cercano al color del cromado hexavalente a partir de Acido Crómico (CrO_3).

Los baños de cromo trivalente decorativos a partir de Sulfato de Cromo III, presentan mayor tolerancia a los contaminantes orgánicos y metálicos (metales parásitos Fe, Cu, Zn, Al, Pb); no ocasionan riesgos es seguridad y salud ocupacional.

Los baños de cromo trivalente decorativos a partir de Sulfato de Cromo III, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ conocidos en el mercado, trabajan exclusivamente con ánodos de titanio recubiertos con platino, oxido de iridio, tantalio, niobio, rodio, etc., el alto precio de este tipo de ánodos incide drásticamente en los costos de implementación y de producción. Este tipo de ánodo presentan un potencial más bajo que el oxígeno y en consecuencia inhiben la producción de Cr^{+6} en el baño, pero en proceso industriales en continuo, tienen un periodo limitado de vida útil por desgaste, que depende de la densidad de corriente y el voltaje aplicado, y tiempo continuo de trabajo. El ánodo falla por agotamiento de la capa o craqueado por exceso de densidad de corriente, perdiendo eficiencia el baño e iniciando la formación de Cr^{+6} , entregando productos de mala calidad y afectando los costos por los productos defectuosos.

El Cr^{+6} es un contaminante en los baños de cromado decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, que ocasiona defectos de calidad en el recubrimiento. En bajas concentraciones de entre 40 y 70 ppm produce color amarillento del recubrimiento. Entre 70 a 120 ppm produce oscurecimiento y reduce la eficiencia del baño. En concentraciones >150 ppm produce colapso del proceso por falta de recubrimiento.

El estado del arte no profundiza en el uso de ánodos de grafito en los procesos de cromado trivalente decorativos en baños a partir de complejos de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Solo se especifica el inconveniente de uso por la generación de Cr^{+6} .

Los primeros procesos de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, patente 1602404, emplearon un tanque con dos compartimentos, en uno de los

compartimientos se sumerge un ánodo de Pb en un anolito de H_2SO_4 , el cual está separado por una membrana permeable, y en el otro compartimento se encuentra la solución con los iones de Cr^{+3} que no tienen contacto con el ánodo y en consecuencia no se produce la oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} . La desventaja de este sistema es la baja eficiencia del ánodo en

5 compartimento separado y el bajo rendimiento en un proceso industrial en continuo.

La patente US3706639, describe un proceso para la preparación de un baño de cromado trivalente a partir de compuestos con contenido de Cr^{+6} utilizando reductores inorgánicos, empleando ánodos de grafito y titanio platinizado. Además de que la preparación del baño a partir de productos crómicos es dispendiosa, no trata el manejo de la producción del Cr^{+6}

10 durante el trabajo del baño.

La patente US 5560815 define el desarrollo de baños de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, referenciando el uso de ánodos recubiertos con óxido de iridio y tantalio con características de tener un potencial más bajo que el oxígeno y en consecuencia inhibir la evolución de Cr^{+3} a Cr^{+6} . Este tipo de ánodos ha demostrado que

15 después de un tiempo de trabajo en producciones industriales en continuo, ocasiona restricción del paso de la corriente y reducción de la eficiencia del baño por agotamiento de la capa de óxido de iridio; facilitando la formación de Cr^{+6} en el baño y los defectos asociados al contaminante Cr^{+6} , con altos costos de retrabajos.

Los parámetros de formulaciones comerciales de soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, con ánodos de titanio recubiertos con metales nobles el voltaje operan de 5 voltios a 12 voltios, con nuestra invención empleando ánodos de grafito o plomo que pueden operar de 6 voltios a 34 voltios cuando las piezas por su gran tamaño lo requieran, o emplear valores por debajo del límite inferior de 4 voltios a 6 voltios, para piezas pequeñas sin detrimento de la calidad del recubrimiento.

La patente EP0088192 aunque define un baño de cromado trivalente a partir de iones cloruro, hace referencia al uso de ánodos de grafito en los procesos de cromado trivalente a partir de iones sulfato y como la liberación de oxígeno en este tipo de ánodos ocasiona erosión de la superficie y liberación de partículas de carbono que se codeposita con el cromo produciendo defectos en el recubrimiento.

La patente WO2010051118, hace referencia al uso del iones de manganeso como aditivo para inhibir la formación de Cr^{+6} y aumentar la vida útil de los ánodos insolubles que se emplean en el proceso de cromado a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, incluyendo plomo, aleación de plomo, ánodos de titanio platinado, o ánodos metálicos que comprenden revestimiento de la superficie con óxido de iridio, óxido de rutenio u óxido de iridio / tantalio mixta. Aunque el periodo de vida de este tipo de ánodos aumenta, finalmente colapsaran. En una producción industrial en continuo 24/6/360, es difícil determinar el momento en que se agotan y se inicia la producción de Cr^{+6} . Por otro lado se debe controlar estrictamente la concentración en el baño del ion Mn, debido al riesgo de un exceso que puede ocasionar

30

35

codeposito con el cromo, cambiando el color del recubrimiento y afectando la resistencia a la corrosión.

La patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" hace referencia a, recubrimientos para metales con espesores hasta de 150 micras, con tratamiento térmico de hasta 400°C, empleados para recubrimiento de tipo funcional, para resistencia al desgaste o de trabajo, recubrimientos no decorativos. En la preparación del baño se emplea ácido crómico CrO_3 y utiliza agentes reductores orgánicos, metanol, ácido fórmico, formato de amonio para formar el Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, esta etapa de preparación es peligrosa debido a la reacción exotérmica y los residuos orgánicos que dejan los reductores afectan la calidad de los recubrimientos decorativos de cromado trivalente. En la nueva invención el proceso es aplicable a metales y a plásticos, donde un tratamiento temperatura superior a 120°C deformaría la pieza plástica a recubrir.

La patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" también hace referencia a la adición iones sulfatos como un catalizador, tales como sulfato de sodio, para mejorar la eficiencia catódica y se "mantiene" la adición periódica suministrando sulfato de sodio al baño a una concentración de aproximadamente 35 g / l a aproximadamente 60 g / l, más preferiblemente de aproximadamente 37 g / l. En la nueva invención el sulfato de sodio es esencial solo en la preparación inicial del baño; no se requiere de adiciones posteriores porque el sulfato de sodio se forma en el baño por reacciones de oxidación-reducción y neutralización en la etapa de control de la producción del Cr^{+6} . En los procesos de cromado trivalente decorativo con Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ de la nueva invención la adición periódica de sulfato de sodio ocasionaría resistividad del baño, pérdida de eficiencia y cambios en la calidad del recubrimiento.

La patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" referencia la preparación del baño con adición de sulfato ferroso, hasta alcanzar una concentración de hierro de 12 g/L o 12.000 ppm de Fe. Este tipo de baño codeposita hierro con el cromo, aleación que después es sometida a tratamiento térmico para lograr la dureza que le permita actuar como un recubrimiento resistente a la fricción. En los recubrimientos de cromo trivalente de tipo decorativo con Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ de la nueva invención y con espesores de capa de 0,2 a 3 micras, la codeposición del hierro + cromo, reducen la resistencia a la corrosión y afectan la calidad del acabado, el hierro altera el color del recubrimiento, oscureciéndolo.

La patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" también añaden ácido sulfúrico para alcanzar un pH entre 0,5 y 2,0, para evitar la precipitación del hierro férrico Fe^{+3} en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Otro efecto que logra estos valores de pH tan bajos en la patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" es el de mantener un valor ácido para lograr el equilibrio en la reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} de acuerdo a la siguiente reacción:



En los recubrimientos de cromo trivalente de tipo decorativo con Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ de la nueva invención, estos valores de pH tan bajos ocasionarían ataque a las partes internas de tuberías metálicas de hierro, generando disolución de hierro que contaminaría el baño de cromado decorativo trivalente.

- 5 La patente US5413446 "HEAT-TREATABLE CHROMIUM" hace referencia al uso de ánodos de grafito, los cuales producen cromo hexavalente. En este tipo de baño el Cr^{+6} es reducido a Cr^{+3} , por la presencia y adición de sulfato ferroso en donde el hierro se encuentra en estado Fe^{+2} y en medio ácido actúa como reductor del Cr^{+6} . En la nueva invención de baños de cromo decorativo con Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ no se puede adicionar hierro, ya que
10 el hierro es un contaminante o metal parásito que afecta la resistencia a la corrosión y la calidad del recubrimiento.

No se encuentra una información más profunda respecto al uso de ánodos de grafito o plomo en procesos de cromado trivalente decorativos a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ para producciones en continuo, el estado de la técnica se limita a dar información acerca del
15 cómo y porque este tipo de ánodos genera Cr^{+6} .

Los procesos de cromado trivalente decorativos, a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, han sido estigmatizados por el costo de los ánodos de titanio con recubrimiento de metales nobles. La durabilidad de estos ánodos y el efecto adverso en el desempeño del baño y en la calidad del recubrimiento, que ocasionan cuando pierden la capa de metales nobles, también
20 es otro obstáculo y finalmente el costo hacen que la implementación de estos procesos no sea muy popular o apetecida por la industria galvanica.

Las exigencias ambientales y de seguridad y salud ocupacional con normatividades cada vez más estrictas en los diferentes países ha promovido el interés por el desarrollo de un proceso de cromado trivalente a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con procedimientos y
25 controles más económicos. De acuerdo a los problemas detallados en el arte de la técnica, se requiere un proceso de cromado trivalente a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, con ánodos a un costo razonable y de eficacia en el proceso, tanto para productos de calidad como para su estabilidad a lo largo del tiempo, en producciones industriales en continuo.

Con esta invención se superan dificultades del estado de la técnica anterior, para los
30 recubrimientos decorativos a partir del proceso de cromado trivalente con Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ como son el agotamiento y colapso final de los electrodos de titanio recubiertos con metales nobles, reemplazándolos por ánodos de grafito o plomo a un costo más razonable, con un control eficiente de la producción de Cr^{+6} y su reducción a Cr^{+3} sin alteración en la composición del baño, funcionamiento y calidad del recubrimiento; que
35 permite la aplicación de operaciones de mantenimiento muy comunes en el arte de la técnica, que logran la estabilidad del proceso para producciones industriales en continuo, reduciendo costos, riesgos y permitiendo replicar la novedad sin dificultad de tipo tecnológico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención propone un proceso de cromado trivalente decorativo con un espesor de 0,3 μm a 2 μm , sobre sustrato plástico o metálico para aplicación en proceso industrial en continuo, a partir de soluciones de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, con compuestos que forman complejos de tipo orgánico e inorgánico con el cromo III, empleando preferiblemente ánodos de grafito o plomo, con un control eficaz de la producción de Cr^{+6} con compuestos reductores que en las reacciones de oxidación-reducción y neutralización, generan como sub producto sulfato de sodio y la eliminación por cristalización del exceso de sulfato de sodio, obteniendo un recubrimiento de cromo de fuerte adherencia, con propiedades mecánicas, físicas y químicas, reproducibles en producciones industriales en continuo. Las especificaciones del producto en cuanto a color es similar o cercano al color del cromado hexavalente. El espesor es similar al cromo decorativo hexavalente y presenta mejor resistencia a la corrosión.

El baño preparado con soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ de nuestra invención, contiene iones de Cr^{+3} . La concentración de iones Cr^{+3} que varía en el baño de 25 – 35 g/l, permite una mejor conductividad, lo que significa aplicar mayores voltajes empleando ánodos de grafito o plomo, sin detrimento de estos ánodos. Se utiliza como fuente de iones Cr^{+3} , una sal de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

El baño preparado con soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ para el empleo con ánodos de grafito o plomo contiene complejos de Cr^{+3} de tipo orgánico - inorgánico, que son estables, formando enlaces que permiten la liberación del ion Cr^{+3} y su reducción a Cr^0 metal, recubriendo la superficie del cátodo para formar una película metálica con propiedades de fuerte adherencia al sustrato, con excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, reproducibles en producciones industriales en continuo.

Los complejos de cromo de esta preparación, también tienen propiedades que permiten que sean fácilmente degradados cuando se realiza el tratamiento de las aguas residuales, con lo que se garantiza una reducción de los impactos ambientales.

En la formación de complejos con el de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ de la nueva invención, se ha empleado las sales de ácidos orgánicos HCOONa / HCOONH_4 / NaCH_3COO / $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{COO}$; iones lactato $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, iones Oxalato $(\text{COO})_2^{2-}$, malato $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Este tipo de compuestos se emplean de forma individual o una mezcla de estos, con el Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ para formar complejos. La concentración debe estar entre 50 – 150 g/l.

Es bien conocido en el estado de la técnica que la presencia de H_3BO_3 en una solución electrolítica este actúa como agente tampón, en nuestra invención aprovechamos las propiedades que tiene el H_3BO_3 , de incrementar la conductividad del baño, y esencialmente

como un inhibidor del ánodo, reduciendo el ataque y el desmoronamiento del ánodo de grafito por la presencia de iones B^- que reducen la sobreproducción de O_2 , la concentración de H_3BO_3 en el baño debe estar entre 40-60 g/l.

El proceso de la presente invención emplea ánodos de grafito o plomo, que presentan
 5 cualidades como, ser buen conductor de la electricidad, facilidad de mecanizado para adaptarlo a diferentes conformaciones, buena resistencia química y mecánica, buena resistencia a la corrosión anódica y una alta relación de superficie a volumen aportando una muy buena área anódica, tienen un bajo costo comparado con los electrodos de titanio recubiertos con metales nobles. El uso de ánodos de grafito no se encuentra limitado y
 10 también se emplean ánodos de plomo y acero inoxidable.

Con el empleo de ánodos de grafito o plomo en soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ de la nueva invención, se puede aplicar mayores voltajes, sin afectación importante en los electrodos, comparados con los electrodos de titanio recubiertos con metales nobles, los cuales presentan tendencia al craqueado o
 15 desgaste prematuro cuando están sometidos a voltajes de 5 a 12V y a densidades de corriente mayores a $15 A/dm^2$. Los parámetros de formulaciones comerciales de soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, con ánodos de titanio recubiertos con metales nobles el voltaje operan de 5 a 12 voltios, con nuestra invención empleando ánodos de grafito o plomo que pueden operar de 6 a 34 voltios cuando
 20 las piezas por su gran tamaño lo requieran, o emplear valores por debajo del límite inferior de 4 a 6 voltios, para piezas pequeñas sin detrimento de la calidad del recubrimiento.

El ánodo de grafito debe colocarse en bolsas de tela adecuada para este propósito, resistente al ácido, como las empleadas en los procesos comerciales de niquelado, para evitar el paso a la solución de partículas erosionadas del ánodo.

Con el uso de ánodos de grafito o plomo en el baño de la presente invención, con soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ se aplican mayores densidades de corriente, que mejora la eficiencia del proceso, logrando recubrir mayores áreas catódicas o un mayor número de piezas en una sola carga, resultando en una mayor productividad, esto significa que podemos emplear una relación en el baño de
 25 ánodo/cátodo de 3:1.
 30

En el proceso de la nueva invención de cromado trivalente decorativo a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, en donde es inherente la producción de Cr^{+6} , el control de la producción de Cr^{+6} se efectúa mediante la adición de compuestos reductores inorgánicos, de manera controlada, por consumo medido por amperios-hora,
 35 procurando mantener el Cr^{+6} entre no detectable (0 ppm) a 20 ppm, rango en el cual no hay un efecto adverso en la calidad del recubrimiento. La producción de cromo hexavalente en bajas concentraciones de entre 40 y 70 ppm produce color amarillento del recubrimiento.

Entre 70 a 120 ppm produce oscurecimiento y reduce la eficiencia. En concentraciones mayores a 150 ppm produce colapso del proceso por falta de recubrimiento.

En el proceso de la nueva invención de cromado trivalente decorativo a partir Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, en donde es inherente la producción de Cr^{+6} , empleamos componentes reductores con aniones SO_3^{-2} , principalmente $NaHSO_3, Na_2S_2O_5, Na_2SO_3, (NH)_4HSO_3, Na_2S_2O_4$, y opcionalmente compuestos de azufre derivados del $S_2O_3^{-2}$, o una mezcla de los anteriores. La características de estos reductores es que no ocasionan efectos secundarios adversos al baño o al recubrimiento. Por descomposición en la reacción final de oxidación-reducción y neutralización forman iones sulfatos (SO_4^{-2}), iones comunes en la solución, con tendencia a la formación de sulfato de sodio.

Es bien conocido en el estado de la técnica que en las soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ empleando ánodos de titanio recubiertos de metales nobles, para mejorar la conductividad del baño se adiciona como sal conductora Na_2SO_4 , entre 30-60 g/l, preferiblemente ente 40-50 g/l.

En la presente invención, con soluciones de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, la sal de Na_2SO_4 , se adiciona solo para la formación inicial del baño, preferiblemente de 10 g/l a 20 g/l, ya que durante el proceso, la sal de Na_2SO_4 se va produciendo e incrementando su concentración, por efecto de las diferentes reacciones de oxidación-reducción y neutralización que suceden durante el control de la producción de cromo hexavalente.

En las soluciones de cromado trivalente decorativo de la nueva invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, hay una primera formación de sulfato de sodio, es de esperarse que se produzca cuando se descarga cromo metálico a la pieza del complejo Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$. El complejo de cromo se descompone por acción de la corriente eléctrica y deposita Cr^0 sobre el cátodo y libera el anión SO_4^{-2} que se combina con los iones sodio que hay presentes en solución formando Na_2SO_4 .

En las soluciones de cromado trivalente decorativo de la nueva invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, hay una segunda formación de sulfato de sodio que se produce en la reacción de reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , que es la que influencia la mayor concentración de sulfato de sodio, que obliga a realizar la cristalización del baño para reducir su concentración, evitando los efectos adversos en calidad y funcionamiento del baño que ocasiona la saturación de Na_2SO_4 en el proceso.

En las soluciones de cromado trivalente decorativo de la nueva invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ trabajando con ánodos de grafito o plomo, hay una tercera formación de Na_2SO_4 por un mecanismo de neutralización. En la reacción de reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , se produce un incremento de la acidez del baño, por formación de H_2SO_4 , adicional a esto,

por el trabajo con ánodos de grafito o plomo, se genera una mayor cantidad de iones H^+ en el ánodo, con tendencia a bajar el valor del pH, para las dos condiciones anteriores, es obligatorio realizar una neutralización con $NaOH$, Na_2CO_3 y se da como sub-producto de la reacción de neutralización la formación de más sulfato de sodio.

- 5 La temperatura del proceso debe estar entre $40-60^{\circ}C$, preferiblemente entre $45-50^{\circ}C$. Debido al control de la producción constante y reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , el baño se va concentrando de Na_2SO_4 , y una reducción de temperatura puede ocasionar cristalización de esta sal en las bolsas anódicas, obstruir los ánodos y reducir la eficiencia del baño.

- 10 El pH se debe controlar entre 3,4 – 4,0 para ayudar a control de la producción de Cr^{+6} . Los valores de pH altos mayores a 4.0, favorecen la formación de oxígeno y fomentan el ataque del ánodo de grafito y la oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} .

La tensión superficial del baño se debe manejar entre 30-70 dinas. El ajuste se realiza con adición de agentes humectante conocidos en el mercado, como el alcohol octílico.

- 15 Para lograr una estabilidad en el color del recubrimiento, rendimiento electrolítico y cumplimiento de especificaciones de resistencia a la corrosión y penetración, en el baño se deben controlar la presencia de contaminantes metálicos y orgánicos.

- 20 Al igual que para otras soluciones galvánicas, para las soluciones de cromado trivalente decorativo de la nueva invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, la purificación haciendo funcionar el baño con cátodos corrugados a baja densidad de corriente 0,1 a $0,5 A/dm^2$ ha sido eficaz en el control de metales parásitos como Ni, Fe, Cu y Zn, debido a que estos metales no forman complejos fuertes con los componentes del baño. Para producciones industriales de alta capacidad, que no permiten suspensión de actividades, se aplica externamente al proceso, cátodo a baja densidad de corriente en continuo, con equipos existentes en el mercado para este tipo de operaciones,
- 25 con esto evitamos la acumulación progresiva de contaminantes en el baño. Cuando las producciones industriales lo permiten se aplica cátodo a baja densidad de corriente (dummy) dentro del tanque y periódicamente, con parada del proceso.

- 30 Al igual que para otras soluciones galvánicas, para las soluciones de cromado trivalente decorativo de la nueva invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, los contaminantes orgánicos se mantienen controlados por filtración. En un proceso industrial en continuo se emplea el uso de filtración continua a una velocidad de 4-8 y preferiblemente de 4-6 veces el volumen del baño por hora, con bombas de filtración y ayudas filtrantes con carbón, como las empleadas en los procesos comerciales de niquelado. Con esto se asegura que las partículas de carbón de los ánodos, los residuos orgánicos de
- 35 degradación y otros solidos que ingresen a la solución, se encuentran controlados y no perjudican la calidad del recubrimiento.

Hemos encontrado que con el proceso de la presente invención no se requiere el uso de purificación con resinas selectivas, permitiendo una reducción de contaminantes producidos en la regeneración y una baja en costos.

El empleo de agentes secuestrantes como EDTA o precipitadores de tipo orgánico para purificación de metales pesados parásitos o contaminantes, como Ni, Fe, Cu y Zn, no es recomendable en este proceso, debido a que produce efectos colaterales como son la acumulación progresiva por enmascaramiento de complejos organometalicos fuertes o productos de degradación orgánicos, que afectan la calidad del recubrimiento y ocasionan problemas en el tratamiento de los efluentes.

Finalmente en la nueva invención el control del exceso de Na_2SO_4 mayor a 60 g/l, formado en el baño como producto de las reacciones de oxidación-reducción y neutralización durante el control de la producción de Cr^{+6} , operación y mantenimiento del baño, se realiza mediante sistemas de cristalización a temperatura menor a 20°C y posterior disposición o valorización del sulfato de sodio extraído.

15 RESULTADOS

Los resultados obtenidos a nivel industrial en producciones en continuo, han demostrado el grado de desarrollo de nuestro proceso, varios cientos de miles de dm^2 de productos para exportación y uso local, han evidenciado la estabilidad y calidad del proceso.

Se obtuvieron resultados con el baño de la presente invención a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ en recubrimientos decorativos, empleando ánodos de grafito o plomo, en Celda Hull penetraciones entre 80 – 92 % aún después de cinco ensayos con la misma solución y el análisis fotométrico en presencia de difenilcarbazida, dio resultados de Cr^{+6} entre 20ppm - 30 ppm, concentración que no afecto la calidad del recubrimiento, el color fue blanco muy cercano a color del cromo hexavalente, sin formación de vetas oscuras.

El espesor del recubrimiento obtenido en recubrimientos decorativos de Cr^{+3} , se encuentra entre $0,3 \mu m$ - $2 \mu m$, muy similares a los obtenidos con proceso de Cr^{+6} .

Hemos encontrado que en los diferentes ensayos realizados a nivel industrial, cuando no se ha corregido la concentración de Cr^{+6} en el baño, niveles < 50 ppm, no son perjudiciales para la calidad del recubrimiento. Niveles de concentración de Cr^{+6} entre 50-150 ppm afectaron el color y produjeron vetas oscuras. Niveles de concentración de Cr^{+6} > 150 ppm redujeron dramáticamente la eficiencia del baño y la calidad del recubrimiento.

En la presente invención de un baño de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, baño que se preparó con compuestos orgánicos e inorgánicos conductores que forman complejos con iones de Cr^{+3} , suministrados por una sal de cromo trivalente y sales de iones sulfato (SO_4^{-2}), trabajando preferentemente con ánodos de grafito o plomo, en donde es inherente la producción de Cr^{+6} , hemos empleado componentes reductores con aniones SO_3^{-2} , principalmente $NaHSO_3, Na_2S_2O_5, Na_2SO_3, (NH)_4HSO_3, Na_2S_2O_4,$

y opcionalmente compuestos de azufre derivados del $S_2O_3^{2-}$, o una mezcla de los anteriores y sorprendentemente las adiciones han eliminado inmediatamente la presencia de Cr^{+6} a valores no detectable.

El empleo de estos reductores no produjo efectos secundarios adversos al baño o al recubrimiento. Por descomposición en la reacción final de oxidación-reducción y neutralización formaron iones sulfatos (SO_4^{2-}), iones comunes en la solución, con tendencia a la formación de sulfato de sodio.

Los inventores hemos logrado replicar los resultados durante 4 años, en una producción comercial en continuo con un baño de 1.500 litros, de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ operando preferentemente con ánodos de grafito o plomo, controlando la producción de Cr^{+6} con reductores anteriormente mencionados, aplicando la cristalización al volumen total del baño o a volúmenes parciales, logrando mantener el contenido de Na_2SO_4 , dentro de los rangos de trabajo sin desechar el baño en su totalidad o parte del baño.

Hemos encontrado que en la presente invención de un baño de cromado trivalente decorativo a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$, trabajando preferentemente con ánodos de grafito o plomo, con purificación de cátodo falso en continuo, las concentraciones de contaminantes se mantuvieron dentro de rangos permisibles sin afectación de la calidad del recubrimiento y buen funcionamiento del proceso, Cr^{+6} 0-20 ppm, Ni 30-150 ppm, Fe 10-100 ppm. El Cu fue el contaminante con mayor incidencia en la calidad de cromado trivalente afectando el color del recubrimiento y con cátodo falso se controló a rangos <1 ppm.

El invento es una solución novedosa al control de la producción de Cr^{+6} en baños decorativos de cromo trivalente a partir de Sulfato de Cromo III $Cr_2(SO_4)_3$ trabajando preferentemente con ánodos de grafito o plomo,

El control y eliminación de la producción de Cr^{+6} y la cristalización del Na_2SO_4 formado, ha permitido la obtención de un recubrimiento de cromo de fuerte adherencia al sustrato con excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, comercialmente reproducibles en producciones industriales en continuo. Las especificaciones del producto en cuanto a color muy similar al cromado hexavalente, espesor y resistencia a la corrosión y desgaste, han sido estables a lo largo del tiempo. Con esta invención se superan dificultades del estado de la técnica anterior, como son el agotamiento y colapso final de los ánodos de titanio recubiertos con metales nobles, se ha simplificado el control y purificación de los contaminantes que afectan el proceso, generando una constante renovación del proceso, reduciendo riesgos, costos y permitiendo replicar la novedad sin dificultades de tipo tecnológico.

Con el proceso desarrollado se pueden predecir los resultados de las variaciones en las condiciones de trabajo. La composición del baño ha demostrado estabilidad en producciones en continuo 24 horas al día con la aplicación de los controles y mantenimiento adecuados. El baño ha sido noble a los cambios de temperatura, pH, concentración de componentes y

5 tolerante con los diferentes contaminantes.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de cromado trivalente para un recubrimiento decorativo con un espesor de 0,3µm a 2 µm, sobre un sustrato metálico o plástico, para producciones industriales en continuo, CARACTERIZADO por control de la producción de Cr^{+6} en un proceso que tiene las siguientes etapas:

 - complejos de compuestos orgánicos e inorgánicos conductores con una sal de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$,
 - ánodos de grafito o plomo con obligatoria producción de Cr^{+6} .
 - componentes reductores inorgánicos.
 - retiro del exceso de sulfato de sodio.
2. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1 CARACTERIZADO que comprende una preparación acuosa de un baño que contiene complejos de compuestos orgánicos e inorgánicos conductores con iones de Cr^{+3} , empleado sales de ácidos orgánicos HCOONa / HCOONH_4 / NaCH_3COO / $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{COO}$; iones lactato $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, iones Oxalato $(\text{COO})_2^{2-}$, malato $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, de forma individual o una mezcla de estos, con el Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, entre 70 g/l - 120 g/l.
3. Proceso de cromado trivalente de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque la concentración de iones Cr^{+3} acomplejados en el baño se encuentran de 25 g/l a 35 g/l.
4. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque comprende una preparación acuosa, con una sal conductora Na_2SO_4 de 10 g/l a 20 g/l, esencial solo para la formación inicial del baño e incluye sales que contienen iones Na^+ , K^+ y $(\text{NH})_4^+$.
5. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por una preparación acuosa de un baño que comprende un complejo de cromo trivalente con una sal de Sulfato de Cromo III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con ánodos de grafito o plomo, con obligatoria producción de Cr^{+6} .
6. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por el control continuo de la producción de Cr^{+6} y reacción inmediata a valores no

detectables, esencialmente con componentes reductores inorgánicos, con aniones SO_3^{-2} , principalmente $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_5$, Na_2SO_3 , $(NH)_4HSO_3$, $Na_2S_2O_4$, y opcionalmente compuestos de azufre derivados del $S_2O_3^{-2}$, o una mezcla de los anteriores.

5

7. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por la obligatoria formación y acumulación de Na_2SO_4 , en el control de la producción de Cr^{+6} .

10

8. Proceso de cromado trivalente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el control de la concentración de Na_2SO_4 se realiza por el proceso de cristalización total o parcial del baño, como medio esencial para conseguir retirar el exceso de Na_2SO_4 .

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TÉCNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERÍSTICAS ESENCIALES	US 5,413,646 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
Un proceso de cromado trivalente para recubrimiento decorativo sobre sustrato metálico o un sustrato plástico de un recubrimiento de espesor de 0,3 µm a 2 µm caracterizado porque	Un método para galvanoplastia una pieza de trabajo, que comprende (Reivindicación 1). Espesor de capa de cromo depositada se ha limitado desde aproximadamente 2 micras a aproximadamente 5 micras (Col. 2; líneas 13 a 16)	La US 5,413,646 hace referencia a recubrimientos no decorativos, recubrimientos de espesores mayores a 5 micras, empleados para recubrimiento de tipo funcional o para resistencia al desgaste. El término "<i>pieza de trabajo</i>" hace referencia a piezas que estarán sometidas a trabajo de desgaste o fricción; por ejemplo rodillos de máquinas de inyección de plásticos o ejes de amortiguadores. La US 5,413,646 hace referencia a los inconvenientes del espesor de capa de depósito en los procesos de cromado trivalente, lo cuales están entre 2 micras a 5 micras, espesores que en el estado de técnica son espesores de tipo decorativo, debido a las capas delgadas depositadas. Para "piezas de trabajo" se requieren espesores mayores a 5 micras. "Otro inconveniente asociado con los procesos de galvanoplastia de cromo trivalente es que el espesor de la capa de cromo depositada se ha limitado desde aproximadamente 2 micras a aproximadamente 5 micras. Por ejemplo, se han encontrado los procesos anteriores que emplean cromo trivalente para producir capas de cromo que tienen un espesor de aproximadamente 3 micras. Cuando se requiera una capa de cromo superior a aproximadamente 3 micras, los procesos de chapado trivalente convencionales no han sido capaces de producir el espesor deseado." (Col. 2; líneas 13 a 22)	Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo partir de soluciones de cromo trivalente (Resumen)	
Es un proceso con un baño continuo que contiene complejos de cromo de tipo orgánico e inorgánico a partir de iones de Cr^{+3} tomados de las sales preferiblemente de $Cr_2(SO_4)_3$ con iones SO_4^{2-}	Proporcionar un baño de recubrimiento que comprende (a) cromo trivalente producido por reducción de un compuesto de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ con metanol o ácido fórmico (...) un catalizador de sulfato de y (e) una cantidad suficiente de ácido sulfúrico (Reivindicación 1)	La US 5,413,646 hace referencia a la preparación de un baño de recubrimiento que comprende cromo trivalente producido por reducción de un compuesto de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ empleando ácido crómico CrO_3 y utilizando como agente reductor metanol o ácido fórmico. En la patente US 5,413,646: "En realizaciones especialmente preferidas de la invención, una composición de recubrimiento se prepara mediante la reducción con, por ejemplo, metanol o ácido fórmico un compuesto de cromo hexavalente soluble en agua, tales como CrO_3, sustancialmente por completo a cromo trivalente. Para lograr la reducción sustancial de todo el cromo hexavalente en un baño convencional, la cantidad de metanol debe ser de aproximadamente 80 ml / litro, o alrededor de 3 gramos CrO_3 a 1 ml de metanol." (Col. 2; líneas	No se menciona	

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERISTICAS TECNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TECNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERISTICAS ESENCIALES	US 5.413.646 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
		66 a 74) En nuestra solicitud la "preparación inicial" del baño se realiza partiendo de una sal como es el sulfato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ en reacción con productos que forman complejos con el $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, en donde el cromo se encuentra ya en estado trivalente. NO empleamos ácido crómico CrO_3. La US 5.413.646 hace referencia a la adición de sulfato de sodio como un catalizador, para mejorar la eficiencia catódica y se mantiene la adición suministrando cantidades y se añade sulfato de sodio al baño a una concentración de aproximadamente 35 g / L a aproximadamente 60 g / L, más preferiblemente de aproximadamente 37 g / L. En la patente US 5.413.646: "Un catalizador de sulfato se añade preferiblemente a la solución en una proporción de al menos aproximadamente 1: 1 por la concentración de sulfato a trivalente de iones de cromo. Sulfato de iones aparentemente facilita la reacción en el cátodo. En una realización preferida de la invención para depositar capas metálicas que tienen grosores de hasta aproximadamente 160 micras, se añade sulfato de sodio al baño a una concentración de aproximadamente 35 g / L a aproximadamente 60 g / L, más preferiblemente de aproximadamente 37 g / L. En nuestra solicitud UNICAMENTENTE se adiciona sulfato de sodio en la "PREPARACIÓN INICIAL", como <u>aportador de conductividad</u>, posteriormente se va formando como un subproducto de reacciones de oxidación-reducción y neutralización, y va incrementado su concentración en el baño, ocasionando inconvenientes como: aumento en la resistividad del baño, reducción de la eficiencia catódica y efectos adversos en la calidad del recubrimiento. Para controlar el sulfato de sodio en el baño realizamos crystalizaciones para retirar el exceso. Reivindicación *8. Proceso de cromado trivalente de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el complejo de cromo se descompone por acción de la corriente eléctrica y deposita Cr^0 sobre el cátodo y libera anión SO_4^{2-}.		

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERISTICAS TECNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TECNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERISTICAS ESENCIALES	US 5,413,646 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
		que se combina con los iones sodio que hay presentes en la solución formando Na_2SO_4 y también durante el mecanismo de reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} se produce un incremento en la acidez por la formación de H_2SO_4 donde el control de la acidez se efectúa con NaOH, Na_2CO_3 neutralizando la solución con formación de Na_2SO_4" (Reivindicación 8, líneas 13 a 19) La US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico, motivada por un efecto de reducir el pH a valores por debajo de 2. La US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico para lograr valores de pH muy bajo entre 0,5 a 1,5. "incluye una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para proporcionar un pH del baño de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5;" Col. 9, líneas 8 a 10" La US 5.413.646 hace referencia a: "Un compuesto de hierro soluble en agua y ácido sulfúrico también se añaden preferiblemente a la solución. Estos compuestos aparentemente ayudan a amortiguar el pH a entre 0,5 y 2,0, y más preferiblemente entre 1,0 y 1,5. Si el pH en el cátodo se eleva por encima de aproximadamente 2,0, el hierro precipitará como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Una realización preferida de la invención proporciona una composición de recubrimiento que tiene aproximadamente 10 a aproximadamente 12 g / L de hierro, en el que el hierro es suministrada por un compuesto de hierro inorgánica soluble en agua tal como sulfato de hierro". (Col. 3; líneas 8 a 16). Queda claro que la US 5.413.646 hace referencia a la adición de ácido sulfúrico para lograr valores de pH bajos entre 0,5 y 2,0, busca evitar a precipitación del hierro férrico Fe^{+3}. Nuestra solicitud trabaja con valores de pH 3,4 a 4,0.(Reivindicación 9, líneas 21 a 22): "Reivindicación 9. Proceso de cromado trivalente de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el pH se debe controlar entre 3,4 de pH a 4,9 de pH." En nuestro proceso no se adiciona ácido sulfúrico, este se va formando como un subproducto de reacciones de reducción		

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERISTICAS TECNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TECNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERISTICAS ESENCIALES	US 5,413,846 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
		del Cr^{+6} a Cr^{+3} , y va incrementado su concentración en el baño, ocasionando que el pH alcance valores por debajo de 3,0, ocasionando efectos adversos en la calidad del recubrimiento. El control del exceso de ácido sulfúrico formado se realiza con neutralización con soda cáustica, esta neutralización forma elimina ácido sulfúrico y forma sulfato de sodio."		
Y ánodos de grafito con relación ánodo: cátodo de 2:1 resistente al craqueado por densidad de corriente.	Un ánodo preferido para la presente invención es una varilla de grafito, lo que minimiza la oxidación de Cr (III) a Cr (VI). (Col. 4, Líneas 13 a 15)	En nuestra solicitud el ánodo de grafito es sometido a densidades de corriente altas, en consecuencia siempre producen alta oxidación de Cr^{+3} a Cr^{+6}, ocasionando una acumulación de Cr^{+6} en el baño con efectos adversos a la calidad del recubrimiento o colapso total del proceso, por falta de recubrimiento. Lo que se reclama entonces es el control del Cr^{+6} en baños de sulfato de cromo con electrodo de grafito o plomo. "La adición de los reductores se realiza de manera controlada por consumo de amperios-hora procurando mantener el Cr^{+6} entre 0 ppm a 40 ppm, preferiblemente entre 0 ppm 20 ppm, rango en el cual no hay un efecto adverso en la calidad del recubrimiento". (Pág. 8, Líneas 21 a 23). Los ánodos de grafito son de uso y conocimiento universal en el estado de la técnica. En nuestra solicitud aprovechamos la ventaja que presenta este tipo de ánodos a la aplicación de altas densidades de corriente (A/dm^2), comparados con los ánodos de titanio recubiertos con metales nobles. "Con el empleo de ánodos de grafito en soluciones de cromado trivalente con iones SO_4^{2-} se pueden emplear una mayor relación ánodo : cátodo, mayores densidades de corriente, sin afectación importante en los electrodos, comparados con los electrodos de titanio recubiertos con metales nobles los cuales presentan tendencia al craqueado cuando están sometidos a altas densidades de corriente". (Página 5, líneas 23 a 27). Con el uso de ánodos de grafito en el baño de la presente invención, la relación en el baño de ánodo/cátodo debe ser 3:1 y preferiblemente una relación de 2:1, una mayor relación y una mayor corriente directa mejoran la		

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERISTICAS TECNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TECNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERISTICAS ESENCIALES	US 5,413,646 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
		eficiencia del proceso, logrando una mayor área catódica de recubrimiento. La densidad de corriente aplicada debe estar entre 4dm2 a 12 A/dm ² y preferiblemente entre 5 A/dm ² a 8 A/dm2.		
relación ánodo: cátodo de 2:1	No se menciona		Relación ánodo: cátodo igual a 2:1 (Pág. 77. Col. 2 Párr. 5)	En el artículo D2 hace referencia a: "En el mercado internacional existen empresas que distribuyen actualmente productos para el montaje de baños de cromo trivalente; las condiciones varían según el tipo de piezas y el uso de las mismas. Los intervalos de operación son (Atotech, 2004; Enthone Inc., y McDermid, 2004): (Pág., 77. Col. 2 Párr. 4). Es de conocimiento que Atotech distribuye baños al cloruro de cromo trivalente, Enthone distribuye baños al cloruro de cromo trivalente y McDermid distribuye baños al sulfato de cromo trivalente. En consecuencia el artículo no es preciso en un solo tipo de baños, hace referencia a un intervalo entre los procesos.
Con control de producción de Cr ⁺⁶ con reductores que generan sulfato de sodio y retiro por cristalización de dicho sulfato de sodio generado en el proceso.	Cromo trivalente producido por reducción de un compuesto de Cr (VI) a Cr (III) con metanol o ácido fórmico (Reivindicación 1)	La respuesta es igual a la segunda línea.	Los formadores de complejos de cromo trivalente comúnmente empleados son: hipofosfito de sodio y glicina, también otros quelantes como ácidos carboxílicos o sus sales, urea, tiourea, tiocianatos y dimetilformamida, entre otros (Pág. 77, Col. 1, Párr. 2). (...) se ha comprobado experimentalmente que los agentes formadores de complejo participan activamente en las reacciones de reducción de Cr ⁺³ (...) (Pág. 77, Col. 1, Párr. 3).	El artículo D2 NO hace referencia a la reducción del Cr ⁺⁶ a Cr ⁺³ o al control de producción de Cr ⁺⁶ con reductores que generan sulfato de sodio. En el artículo D2 hace referencia a baños de Cloruro de Cromo (III) y NO a baños de sulfato de Cromo (III): "Por su parte, Song y Chin (2002) han empleado soluciones más diluidas de 60 g/L de Cloruro de Cromo (III) empleando 28 g/L de formatos y 12 g/L de acetatos, obteniendo también superficies cromadas, y se ha comprobado experimentalmente que los agentes

COMPARACIÓN DE LAS CARACTERISTICAS TECNICAS ESENCIALES CON LAS DEL ESTADO DE LA TECNICA PROCESO DE CROMADO TRIVALENTE

CARACTERISTICAS ESENCIALES	US 5,413,646 cromo + hierro tratamiento térmico		D2 Artículo 1	
	EXAMINADOR	RESPUESTA	EXAMINADOR	RESPUESTA
				formadores de complejo participan activamente en las reacciones de reducción de Cr^{+3} (Song y Chin, 2002; y Kubicki, 1989) según el siguiente mecanismo: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}^0 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \quad (5 \text{ y } 6)$ Es claro que el artículo D2 se refiere a reducción de Cr^{+3} a Cr^0, es decir que los agentes formadores de complejos tienen marcada influencia en la transformación del Cr^{+3} a Cr^0 o en la descarga de metal de cromo depositado, esto se ve reflejado en las reacciones químicas (5 y 6) de Pág. 77, Col. 1, Párr. 4. El artículo D2 hace referencia a: "Sin embargo, el cromo metálico no se puede obtener directamente a partir de una solución de sulfato o cloruro de cromo III, ya que el cromo forma complejos estables e inertes con los iones OH^- y Cl^- y también óxidos que interfieren en la reacción catódica, el cromo debe formar un complejo con un compuesto que libere fácilmente el ion Cr^{+3} y de esta manera se produzca la reducción a Cr^0 (Song y Chin, 2002) (Pág. 77, Col. 1, Párr. 1)
			Se han estudiado baños de cromo trivalente con sulfatos o cloruro, con una concentración de 200 a 250 g/L de cromo y 100 g/L de hipofosfito de sodio de los que se obtuvo un recubrimiento brillante en el intervalo de 1,2 a 35 A/dm ² (...) (Pág. 77, Col. 1, Párr. 3). Por lo cual, es de esperar que se genere sulfato de sodio.	La primera formación de sulfato de sodio, es de esperarse que se produzca cuando se descarga cromo metálico del complejo a la pieza, quedando un anión SO_4^{2-}, que luego se combina con iones sodio formando sulfato de sodio. En nuestra solicitud hay una segunda formación que se produce como un subproducto de la reacción de reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3}, que es la que influencia el incremento de la concentración de sulfato de sodio que obliga a realizar la cristalización del baño para retirarlo.