

AÑO 1958

Expediente núm. 242.845



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... invencion .....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** invencion ..... por 20 años, en España

*a favor de*

HEINTZ MANUFACTURING COMPANY ..... de nacionalidad  
norteamericana ..... domiciliado en PHILADELPHIA (Pensylvania, E.U.)  
calle de Front Street and Olney Avenue ..... núm. ....

*por:*

“Procedimiento para revestir metales y reducir la corrosión de los mismos”.

Nº 8190

Agente Sr. BOLIBAR

242845

20



PATENTE DE INVENCION

a favor de

HEINTZ MANUFACTURING COMPANY - de nacionalidad norteamericana, domiciliada en PHILADELPHIA (Pensylvania, E.U.) - Front Street and Olney Avenue,

por:

"Procedimiento para revestir metales y reducir la corrosión de los mismos".

-----:000:-----

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a un proceso de revestimiento de metales, especialmente, para reducir la

242845

20 JUN



corrosión y mejorar la adherencia de pinturas. Esta solici-  
tad es en parte continuación de otras en trámite, núme-  
ros de serie 592.552, registrada el 20 junio 1956, 666.852,  
registrada el 20 junio 1957, y 708.772, registrada el 14  
5 enero 1958.

Entre los objetos del presente invento se encuen-  
tra la provisión de nuevas composiciones y métodos de re-  
vestimiento mucho más fáciles de emplear y elaborar, y que  
se distinguen por su propiedad de reducir la corrosión de  
10 metales y de aumentar la adherencia de pinturas a los mis-  
mos.

El objeto mencionado y otros más de la presente  
invención se comprenderán mejor por la siguiente descrip-  
ción de varias de sus realizaciones prácticas.

15 Se ha descubierto que diversas composiciones de  
revestimiento del tipo descrito en las patentes de EUA.  
2.768.103, otorgada el 23 octubre 1956; 2.768.104, otorga-  
da el 23 octubre 1956; 2.773.623, otorgada el 11 diciembre  
1956, y en la 2.777.785, otorgada el 15 enero 1957, pueden  
20 mejorarse notablemente incorporando a ellas una resina hi-  
drófila no cerosa. La proporción de resina viene a oscilar  
entre 5:1 y 1:5 respecto al peso del ácido crómico inclui-  
do en las fórmulas de las patentes precitadas. Las fórmu-  
las que contienen resina mejoran todavía más convirtiendo  
25 el ácido crómico en un dicromato hidrosoluble de un metal  
con valencia superior a 1. En realidad, tal conversión (o  
substitución) mejora asimismo las fórmulas exentas de re-  
sina.

De acuerdo con lo expuesto, una composición de  
30 revestimiento preparada según la presente invención, está  
constituida por una dispersión acuosa de una resina hidró-

242845<sup>28</sup> JUN



fuga no aérea, que contiene un compuesto disuelto de cromo, de la clase que comprende el ácido crómico y los dicromatos hidrosolubles de metales con valencia superior a 1; la mezcla incluye también en solución, un reductor del cromo del compuesto, siendo este agente reductor compatible en la mezcla por lo menos durante un día a 25/30°C. La resina y el compuesto de cromo se hallan en relación de 5:1 a 1:5 partes en peso, respectivamente, de resina y del equivalente de ácido crómico del compuesto; el reductor se halla presente en una concentración que reduce del 40 a 95% del cromo contenido en el compuesto cuando la dispersión se seca a una temperatura no inferior a 100°C. Aplicando tal mezcla sobre una superficie que ha de protegerse, y secando luego, se obtiene la película protectora buscada.

Quando el secado se realiza a una temperatura de 120°C a 230°C, se obtiene un producto bien curado, aunque el conjunto de la operación no dure más que un segundo. Por debajo de 120°C, el curado del revestimiento no es tan eficaz. A temperaturas de secado por encima de 230°C, las resinas tienden a alterarse en sentido diverso si la operación dura más de unos segundos, de modo que esta constituye una temperatura máxima admisible.

Aunque las mencionadas capas pueden aplicarse de modo que formen un revestimiento de cualquier espesor, incluso hasta 0,3 mils (con 2.000 mg. de peso por 0.0929 m<sup>2</sup>) o más, se prefiere un espesor tal que el revestimiento seque definitivamente pese entre 40 y 200 mg. por 0.0929 m<sup>2</sup>; dentro de este margen es notable su eficacia, y en particular su ductilidad. Resulta especialmente útil sobre un acero simple al carbono o de baja aleación, y que haya de someterse a estirado o modelado. El tratamiento preliminar

242845

26 JUN



de tales aceros para dar a la superficie un mordido graneado es particularmente valioso cuando esos aceros se revisten de acuerdo con el presente invento.

5 Los revestimientos mencionados, aunque sus espesores sean apreciablemente más bajos que en aquellos en que suelen emplearse pinturas protectoras, bastan generalmente para proteger todos los metales corrosibles contra las condiciones de corrosión de tipo usual. Los metales susceptibles de tal protección comprenden hierro, cobre, aluminio, 10 cinc, magnesio, titanio, circonio, cromo, tungsteno (volframio), tantalio, cobalto, níquel, cadmio, estaño, plomo y germanio.

Para la protección más severa, como en cajas de automóviles, en las que se ha de exponer acero fácilmente 15 corrosible a toda clase de intemperies, así como a salpicaduras de sal, emanaciones químicas, etc., los revestimientos del presente invento se pueden cubrir con películas de pintura.

A continuación se citan algunos ejemplos aclarativos. 20

EJEMPLO 1º.

Un recipiente de presión hecho de una pieza, a partir de acero SAE 1010, con un espesor de paredes de 12 mils, se limpia por desengrase con tricloroetileno, y se 25 irriga por dentro y por fuera con una solución acuosa que contiene 2% de  $\text{CrO}_3$ , 2/3% de sacarosa, 0,1% de Triton 102 (polieter-alcohol alquilarílico obtenido condensando 1 mol de p-(n-octil)-fenol con 3 moles de óxido de etileno) y 2% (contenido en sólidos) del copolímero de butadieno-estirolo (30:70) elaborado como en el ejemplo 2º de la patente 30 de EUA 2.683.698, otorgada el 13 julio 1954. El reci-

242845 JUN. 1954



5 piente se pasó luego por un horno de aire caliente mante-  
nido a 205°C, durante tres minutos, y la superficie metáli-  
ca alcanzó una temperatura de 190°C. Después de enfriar, el  
recipiente, que por análisis dió un peso de revestimiento  
de 80 mg. por 0,0929 m<sup>2</sup>, se sometió a exposición al aire  
libre durante un mes, y no presentó prácticamente corrosión.

10 El producto del ejemplo 1<sup>o</sup> sirve para muchos fi-  
nes comerciales, como recipientes de presión para solucio-  
nes de crema de afeitar autoespumosa, como se describe en  
la patente de EUA 2.655.480, otorgada el 31 octubre 1954.  
La presencia de la resina no sólo aumenta la adherencia de  
pinturas, sino que hace mayor la resistencia a la corro-  
sión, particularmente por ácidos como los contenidos en de-  
tergentes aniónicos y en látex resinosos. Los revestimien-  
15 tos resiníferos del presente invento son por ello muy úti-  
les para aplicación a toda clase de recipientes, especial-  
mente los destinados a pinturas de látex, así como a deter-  
gentes, y pueden usarse de este modo con una capa de pin-  
tura o esmalte e sin ella. Resultados similares se obtie-  
20 nen reemplazando la resina precitada por la emulsión de re-  
sina alquídica del ejemplo 1<sup>o</sup> de la patente de EUA 2.634.245,  
otorgada el 7 abril 1953; la emulsión de cloruro de poli-  
vinilo del ejemplo 1<sup>o</sup> de la patente de EUA. 2.689.242, otor-  
gada el 14 septiembre 1954, o la emulsión de polistireno -  
25 del ejemplo 1<sup>o</sup> de la patente de EUA. 2.635.086, otorgada  
el 14 abril 1953.

30 La resistencia del referido acero revestido a la  
corrosión aumenta todavía más dándole un mordido graneado  
antes de aplicar la capa resinífera. Este mordido se puede  
efectuar con ácido nítrico, según se describe en la paten-  
te de EUA. 2.768.103, o con persulfato amónico, ácido pi-

242845

28 JUN



orico o nitrato férrico, según se describe en la patente de EUA. 2.773.623. Una técnica de mordido muy predilecta emplea una solución acuosa de ácido nítrico al 1,2% (en peso), a una temperatura de 27°C., aplicada al metal en chorro a una velocidad aproximada de 10 m. por segundo. Bastan dos segundos del tratamiento indicado para disolver y eliminar 100 mgs. de metal por 0,0929 m<sup>2</sup> de superficie atacada. En general, se prefiere una pérdida de peso de unos 50 a 400 mgs. por pie cuadrado de superficie metálica, aunque pueden rebasarse estos límites si no es necesario aprovechar plenamente la ventaja del mordido.

EJEMPLO 2º.

Se montó una instalación para tratar chapa de acero SAE 1010 de 11 mils de espesor (1 mil = 0,025 m/m), a razón de 39/40 m. por minute, con un devanador, un depurador electrolítico, un enjuagador de agua corriente, un baño de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso al 1%, un segundo enjuagador de agua corriente, un baño de ácido nítrico acuoso al 3%, un tercer enjuagador de agua corriente acompañado de un juego de cepillos; un puesto de cubrir, con rodillos de caucho acanalados que se aprietan contra las caras opuestas de la chapa en movimiento, un horno de llama, y un rebobinador con un rodillo de alimentación refrigerado con agua.

El depurador electrolítico se componía de un par de depósitos con solución acuosa de fosfato disódico al 3% y carbonato sódico al 2%, mantenida a 72°C. Cada depósito tenía un electrodo sujeto a 2,5 cm. de distancia de ambas caras de la chapa móvil; el electrodo del primer depósito estaba conectado al borne negativo de un generador de corriente continua, y el electrodo del segundo depósito lo estaba al borne o terminal positivo del mismo generador.

242845<sup>20</sup> JUN



Se mantenía una corriente de 40 amperes por 0,0929 m<sup>2</sup> del acero en tratamiento.

5 El baño de ácido nítrico estaba en una pila que contenía varios eyectores, a intervalos de 10 centímetros a lo ancho de la chapa, y de 1.20 m. a lo largo. Cada eyector presentaba un orificio circular de descarga de 6,2 milímetros, y todos estaban conectados a un bomba que descargaba chorros de HNO<sub>3</sub> acuoso al 3% en peso, mantenido a 21±0, contra la chapa, bajo una presión de 1.055 Kg per cm<sup>2</sup>. Los 10 chorros de ácido que caían de la chapa se recogían y circulaban de nuevo, con adiciones periódicas de HNO<sub>3</sub> para mantener la actividad mordiente, y con eliminación periódica del mordiente usado, que se reemplazaba por nuevo ácido en la medida necesaria.

15 En el puesto de cubrir, se rociaba una dispersión de revestimiento a través de cada cara de la chapa en la curva del rodillo. La dispersión cubriente se hizo con una emulsión de copolímero butadieno-estírol, producido de acuerdo con el ejemplo 12 de la patente de EUA. 2.683.698, pero empleando estírol en vez de los viniltoluenos mixtos, 20 y prescindiendo del carbonato sódico. Esta emulsión se diluyó primero con agua hasta casi su concentración final de sólidos, y se aciduló con ácido acético para ajustar su pH a 4; luego se mezcló con ácido crómico similarmente diluido, 25 predisuelto en agua en cantidad igual al peso en seco de la resina, y trietanolamina en la de 1/3 del ácido crómico, y la mezcla se diluyó finalmente con agua para obtener un contenido de 9% de sólidos. Para que la emulsión no se corte ni se vuelva inestable, se puede agregar un agente 30 con actividad superficial, como Emulphor ON (producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de

20 JUN.



242845

alcohol oleico), en cantidad hasta de 1/30 del peso de los sólidos resinosos. Otro humectante muy bueno es un condensado de una base polioxipropilénica con óxido de etileno, en proporción aproximada de 3/1; este condensado hace menos espuma.

5

La dispersión cubriente en exceso derramada fuera de la chapa se recogió y se devolvió a la circulación. Los rodillos acanalados se apretaron uno contra otro para obtener un revestimiento final (después de llamear) de 130 mgs. de peso por 0,0929 metros cuadrados en cada cara.

10

El horno de llama era de 1,80 m. de longitud, con mecheros de gas que dirigían llamas hacia las dos caras de la chapa, regulados para calentarla gradualmente a una temperatura substancialmente uniforme de 190°C. a la salida.

15

Las chapas así revestidas no mostraban tendencia a adherirse durante el rebobinado, lo cual indica que el revestimiento quedaba curado por completo en los pocos segundos de aplicación de calor. Ensayos al aire libre demostraron que el acero recubierto de este modo poseía una resistencia excepcional a la corrosión, superior a la de chapa estañada electrolítica (capa de estaño de 0,000375 m/m).

20

Se obtienen resultados similares empleando resinas patentadas de estírol-butadieno, como la "Dow Latex 566".

25

EJEMPLO 3º.

Se repitió el proceso del ejemplo 2º, pero en vez de la resina de butadieno-estírol se empleó una emulsión de la resina preparada como se describe en el ejemplo 1º de la patente de EUA. 2.634.245. Se utilizó una cantidad de Emulphor ON equivalente a 1/8 del peso del CrO<sub>3</sub>; la relación entre resina y CrO<sub>3</sub> se aumentó a 1,5:1; el azúcar se

30

242845<sup>20</sup> JUN.



redujo a 1/8 del  $\text{CrO}_3$ ; se elevó el contenido total de sólidos a 12%, y se atenuó algo la presión de los rodillos de cubrir, a fin de que el peso final de la capa subiera a 170 mgs. por 0,0929 metros cuadrados por cada cara del acero. El acero revestido resultó asimismo no pegajoso, y parecía totalmente curado al salir del horno de llama. Comparado con el del ejemplo 2º, el producto final era casi igual en resistencia neta a la corrosión cuando se exponía al ambiente exterior.

5

EJEMPLO 4º.

En este caso, en vez de acero se empleó una chapa de aluminio de 14 mils de espesor; no se hizo uso del baño de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ni de mordido, y el recubrimiento se efectuó como en el ejemplo 3º, pero con una resina de metacrilato en lugar de la resina alquídica. Así se obtuvo una capa de 110 mgs. de peso por 0,0929  $\text{m}^2$ , con una razón entre resina y  $\text{CrO}_3$  de 1:2. El Emalpher GN se reemplazó por Triton 102 en cantidad igual a 1/30 del peso de los sólidos resinosos, y una cantidad de azúcar correspondiente a 35% del peso de  $\text{CrO}_3$ .

15

20

El aluminio así revestido muestra gran resistencia a la rociadura salina y a la intemperie. Resultados análogamente satisfactorios se obtienen substituyendo la dispersión de resina de metacrilato por una emulsión de pintura de aceite de linaza en la que el aceite se condensa calentando sin soplar a 368ºG. durante cuatro horas, y que contiene como pigmento 2% de  $\text{TiO}_2$ . El aluminio anodizado da también resultados excelentes con los referidos revestimientos.

25

30

EJEMPLO 5º.

También se reprodujo aquí el proceso del ejemplo

20 JUN



242845

2ª, con chapa de acero SAE 2315 de 9 mils de espesor, pero  
 omitiendo el tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el mordido. La resina  
 cubriente era una mezcla de pesos iguales de una resina al-  
 quídica como la del ejemplo 3ª, substituyendo el aceite de  
 5 tung por una cantidad igual de aceite de soya, y de una re-  
 sina de melamina-formaldehido butilada, preparada calentan-  
 do 5 moles de formaldehido con 1 mol de melamina, un exce-  
 so de butanol y 1/2% de ácido fosfórico; el calentamiento  
 prosiguió para eliminar por destilación el agua de reac-  
 10 ción, y se mantuvo hasta que la viscosidad a 25°C alcanzó  
 un grado R en la prueba de Gardner-Holt. La relación en-  
 tre los ingredientes del revestimiento fué la misma, sal-  
 vo para el azúcar, que se redujo a 1/5 del peso de CrO<sub>3</sub>.

EJEMPLO 6ª.

15 Se siguió la técnica del ejemplo 2ª, pero la so-  
 lución de revestimiento se aplicó por inmersión, y se ajustaba a la siguiente fórmula:

2,8% de dicromato de cinc,

20 2% de Dow Latex 566 (copolímero de butadieno-es-  
 tirol en dispersión; la proporción se basa en el peso  
 de los sólidos del mismo).

0,6% de sacarosa.

0,04% de Triton 102.

25 Esta mezcla de revestimiento se mantuvo estable  
 durante más de dos semanas a 27°C., mientras que otra si-  
 milar, en la que el 2,8% de dicromato de cinc se substitu-  
 yó por una cantidad equivalente (2%) de CrO<sub>3</sub>, lo fué sola-  
 mente menos de 24 horas. La mezcla cubriente de dicromato  
 precitada dió un peso de capa de 60 mgs. por 0,0929 metro  
 30 cuadrado, y los extremos de latas fabricados de acero así  
 revestido se mostraron muy resistentes a los detergentes y  
 a la exposición a la intemperie.



242845

EJEMPLO 7º.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4º, pero substituyendo el dicromato de cine por dicromato cúprico al 2,8%. Esta mezcla cubriente permaneció estable durante cinco días. El revestimiento producido en este ensayo, cubierto con una capa de esmalte oleorresinoso para latas, dió un resultado excelente al someterlo durante 18 horas a 94°C, a una solución que contenía 3% de cloruro sódico y 0,3% de peróxido de hidrógeno.

Como se ha indicado antes, son resinas preferidas para el objeto del presente invento copolímeros de butadieno-estírol; alquidos, en especial los modificados con aceites secantes; cloruro de polivinilo; polímeros de metacrilato, como el metacrilato de polimetilo; polistireno; resinas con aceites secantes, como las de aceite de linaza y aceite de tung, y resinas de melamina-formaldehído. Estas son convenientes en particular, cualquiera que sea su elaboración o su dispersión. Si se emplea una resina cerosa, como la de polietileno, en el revestimiento cromado del presente invento, la adherencia de las pinturas aplicadas encima disminuye apreciablemente.

Una característica del presente invento es que las resinas pueden ser económicas. Por tanto, no se necesitan resinas dotadas de resistencia a los agentes químicos, como la de politetrafluoroetileno, lo cual evita el gasto de adquirirlas. Además, las resinas de politetrafluoroetileno y otras similares de polietileno substituídas son también de consistencia cerosa, y no satisfactorias por ello.

La operación de secado o curado que se practica con el revestimiento cromado del presente invento no consume apenas tiempo; basta calentar el metal a la tempera-



242845

tura necesaria. Per consiguiente, si se dispone de calor su  
 ficiente para este objeto, se puede secar o curar en uno o  
 dos segundos tan solo, cualquiera que sea el tipo o la pro-  
 porción de resina que se tome, termoplástica o termostable,  
 5 aunque normalmente requiera quince minutos e más para cu-  
 rarla cuando se utiliza per separado o en fórmulas corrien-  
 tes de pinturas.

Aun cuando las proporciones entre resina y ácido  
 crómico son válidas dentro del margen antes señalado, se  
 10 prefieren las comprendidas entre 3:1 y 1:2, porque dan los  
 mejores resultados y retienen una gran parte de los compues-  
 tos de cromo. Estos compuestos son menos costosos que las  
 resinas.

El uso de los dicromatos antes mencionados con-  
 viene asimismo cuando no se emplea resina en el revesti-  
 15 miento, como se apreciará por el ejemplo siguiente:

EJEMPLO 8a.

Se disuelven 50 partes en peso de ácido crómico  
 en 50 partes en peso de agua, y a la solución se añaden lue-  
 20 go gradualmente, agitando, 20 partes de óxido de cinc. La  
 mezcla se va calentando, por efecto de la reacción de neu-  
 tralización que se produce, y si queda algún sedimento, se  
 filtra. La solución resultante se diluye hasta 800 partes  
 con agua, y a la solución diluida se añade luego una solu-  
 25 ción de 15 partes de sacarosa en 50 partes de agua. El pro-  
 ducto se diluye más con agua, hasta 1000 partes, y no se  
 oscurece apreciablemente en reposo. Puede emplearse para  
 aplicar un revestimiento no resinífero, inmediatamente des-  
 pués de preparado, o después de dejarlo reposar tres sema-  
 30 nas o más a 27°C. El revestimiento que forma esta mezcla  
 tiene alrededor de 21% de cinc en combinación, y resiste a

242845

20 JUN



la corrosión algo más que un revestimiento correspondiente en el que la proporción de cinc se reduzca a 5% solamente del producto final. Este incremento de resistencia a la corrosión se aprecia con contenidos de óxido de cinc hasta de un 15%.

5

La mezcla de este ejemplo proporciona un revestimiento que, aun con pesos de 50 mgs. por 0.0929 m<sup>2</sup>, es sensiblemente más dúctil que uno que contenga sólo 5% de cinc. Por consiguiente, se puede usar con más eficacia para fabricar recipientes de palastro, se aplique o no encima una capa complementaria. Para ello, el palastro se cubre en lámina, que luego se estampa y configura para obtener los elementos de la lata, los cuales se reúnen luego, por ejemplo, mediante estampado en relieve. El revestimiento de este ejemplo resiste tales operaciones sumamente bien.

10

15

Para la superficie inferior de cajas de automóvil, las superficies de receptores metálicos de televisión, y otras aplicaciones similares, el revestimiento cromado del presente invento no necesita ser cubierto por otra capa. Sin embargo, cuando ésta se aplica en forma de pintura ordinaria, por ejemplo, se observa que se adhiere mejor si el revestimiento cromado, que en esta combinación puede considerarse como imprimación, tiene una resina de las compatibles con la de la capa aplicada encima. Así, cuando se emplea una capa exterior alquídica, el revestimiento cromado resulta mejor si lleva incorporada una resina alquídica; y cuando se emplean esmaltes acrílicos, es preferible que el revestimiento cromado del invento contenga una resina acrílica.

20

25

30

Para conseguir la adherencia final con pinturas alquídicas superpuestas, la capa de imprimación no sólo con

20  
242845



tiene una resina alquídica, sino que se preserva de la temperatura elevada final hasta después de aplicar la capa superior de pintura alquídica. Un secado preliminar de la imprimación, efectuado a una temperatura de 52° a 107° C, da un  
5 producto que resiste todas las pruebas de adherencia después de calentar a 149° C durante diez minutos la capa final de pintura. Lo único que necesita la primera capa es estar seca cuando sobre ella se aplique la pintura, y, en realidad, una prolongación supérflua del tiempo de secado hasta  
10 más de un minuto o dos reduce algo la adherencia final.

La ventaja precitada de un secado preliminar a baja temperatura es más pronunciada con solución cubriendo de dicromato y resina que con la de ácido crómico y resina, y todavía más con soluciones cubrientes de dicromato sin  
15 resina como imprimación.

Los aceros al carbono y los de baja aleación antes mencionados son los que no contienen más que alrededor de 4% de metales agregados. Pueden tener una proporción de carbono comprendida entre 0,05% o menos y 1,4% o más. Los  
20 índices de fósforo y azufre van desde cero a varias décimas por 100; generalmente, los índices máximos de fósforo se aproximan a 0,15%, y los de azufre, a 0,3%. Estos materiales comprenden los aceros corrientemente considerados como aceros al carbono (SAE 1010 a 1095), aceros suaves, aceros  
25 de herramientas, incluso los que contienen hasta varias unidades por 100 de silicio, y metales de fundición.

Como se explica en las solicitudes afines antes citadas, el azúcar o la trietanolamina del presente invento se puede reemplazar por otros reductores compatibles con  
30 la solución cubriente por espacio no inferior a un día a 27° C. Cuando el recubrimiento se efectúa pronto, basta una

242643<sup>o</sup>



estabilidad de una hora a 27°C. Una lista de tales reductores se incluye en la patente de EUA. 2.777.785, y otras pocas figuran en la solicitud afín número de serie 708.772.

5 Ejemplos de otros reductores útiles son alcohol polivinílico, lactato de aluminio, maleato cálcico, y sales similares de cationes distintos de los metales alcalinos. Aunque el alcohol polivinílico se puede considerar como resina, es hidrófilo. Además, cuando se emplea conforme al presente in  
10 vento, está presente en la solución de revestimiento en can  
tidades relativamente pequeñas, y es oxidado prácticamente del todo por el ácido crómico durante el curado. Por tanto, el alcohol polivinílico no actúa como ninguna de las otras resinas.

15 La proporción de reductores empleada es la que produce un grado conveniente de reducción, es decir, la que reduce un 40 a 95% del cromo hexavalente a trivalente. Con azúcar como reductor, esta proporción viene a ser de 1 parte de azúcar por unas 2 a 5 partes en peso de equivalente ácido crómico. Otros reductores se emplean aproximadamente  
20 en las mismas proporciones generales. A las temperaturas más altas de curado, por ejemplo, a 190°C, los reductores provocan una conversión algo mayor que a temperaturas inferiores, por ejemplo, a 120°C.

25 La expresión "equivalente ácido crómico" empleada antes, significa la cantidad total de ácido crómico disponible del compuesto de cromo. Cuando se emplea dicromato de cinc, por ejemplo, hay dos moles de ácido crómico proporcionados por cada mol de dicromato de cinc. Lo mismo se aplica a los demás dicromatos. Con estas sales se obtienen resultados muy buenos cuando la conversión del cromo oscila entre  
30 40 y 95%. En cambio, las mezclas de revestimiento que con-

20 JUN. 1958  
242845



tienen  $\text{CrO}_3$  sin dicromato suelen ser más eficaces cuando la conversión se aproxima al valor máximo, o sea entre un 70 y 95%.

5 Con las dispersiones usuales de resina, la cantidad de reductor agregado aparte, conforme al presente invento, se puede disminuir algo por debajo de la empleada de ordinario con mezclas cubrientes no resiníferas. Al parecer, los agentes con actividad superficial utilizados para estabilizar las dispersiones de resina actúan como reductores

10 del compuesto de cromo. Esta disminución no es importante cuando la relación entre resina y ácido crómico es de 1:1 o menor; pero cuando aumenta la proporción de resina, puede disminuirse en 50% el reductor agregado si el revestimiento pesa menos de unos 40 mgs. por 0,0929 metro cuadrado.

15 Con una relación de 5:1 en pesos de 20 mgs. por 0,0929 metro cuadrado de superficie revestida, se obtiene una reducción efectiva del cromo sin agregar reductor por separado.

Sin embargo, cuando se emplean los dicromatos del presente invento en vez de ácido crómico, puede disminuirse

20 la cantidad de reductor con una relación entre resina y  $\text{CrO}_3$  equivalente no mayor de 1:3, y suprimirse por completo el reductor si la relación alcanza 1,5:1 o más.

Otra característica del presente invento es que, como se ha indicado a propósito del ejemplo 6<sup>o</sup> precedente,

25 el empleo de los dicromatos precitados prolonga mucho la vida de una mezcla cubriente que contiene el compuesto de cromo y el reductor. Según otro ejemplo, una solución de dicromato de cine al 6% y sacarosa al 2% tendrá una duración en almacén, a 27°C, alrededor de dos veces más larga

30 que una solución correspondiente con una cantidad equivalente de ácido crómico y azúcar, aunque esta última conten-

242845

20 JUN



ga 5% de cinc a base del peso total de los sólidos después de secar. Los dicromatos de metales distintos del cinc no parecen ser eficaces para prolongar la duración de mezclas cubrientes sin resina. Además, los estabilizadores de dispersiones de resina tienden a ser desactivados por el ácido crómico cuando se emplean aparte, al parecer por su intensa acidez y su poder oxidante. Cuando el ácido crómico está presente en forma de dicromato, de acuerdo con el presente invento, disminuye bruscamente la acción inestabilizante, sobre todo si se emplea solo una corta cantidad de estabilizador de dispersiones, y la estabilidad de la dispersión no plantea ningún problema. Son eficaces en este sentido los dicromatos de cinc, calcio, cobre, aluminio, magnesio, estroncio, manganeso y hierro.

El ácido molíbdico se puede disolver también en las soluciones de revestimiento, y aumenta todavía más la duración en almacén de estas soluciones cuando el compuesto de cromo está en la forma de dicromato antes citada, y el ácido molíbdico se disuelve hasta una concentración de 10 a 120% aproximadamente del peso del equivalente ácido crómico del dicromato disuelto. Así, una solución de  $\text{CrO}_3$  al 15%, como dicromato de cinc, 5% de sacarosa, y 15% de ácido molíbdico en forma de  $\text{MoO}_3$  comercial (85%), no muestra signos de precipitación cuando se somete a siete ciclos, y en cada uno de ellos se mantiene ocho horas a  $49^\circ\text{C}$ , y luego dieciseis horas a  $24^\circ\text{C}$ . Sin el  $\text{MoO}_3$ , se forma un precipitado después de dos o tres de estos ciclos. El precipitado es muy ligero y fino, y puede separarse con facilidad. No inutiliza inmediatamente la solución para aplicar los revestimientos del presente invento, mientras no pase a los mismos. El precipitado que se separa de mezclas reductoras de



$\text{CrO}_3$  es de difícil manejo, y generalmente no puede eliminarse de modo satisfactorio.

Se puede emplear  $\text{MoO}_3$  químicamente puro, o también calidades comerciales del mismo, aunque estas últimas suelen contener algo de amoníaco fijo, y por ello se disuelven más fácilmente.

Las mezclas de dicromato y de dicromato y ácido molíbdico del presente invento son además particularmente adecuadas porque humedecen las superficies de metal mejor que las soluciones de ácido crómico.

El grado de reducción del cromo en los revestimientos del presente invento se puede determinar sin dificultad después de secas las capas. En la mayoría de los casos, se hace evidente el color pardo oscuro característico del cromo hexavalente mal reducido. Sin embargo, con resinas algo opacas, o que contengan pigmentos, puede ser difícil apreciar el color de los compuestos cromados. Al grado mínimo de reducción, (40%), el color no debe pasar de un pardo muy claro; a medida que aumenta este factor, el revestimiento pasa a un verde pálido casi invisible, salvo en películas gruesas. Una buena orientación, cuando la resina es translúcida o transparente, es que un color pardo definido denota reducción insuficiente.

El revestimiento se puede analizar también raspando o separando el metal por disolución, y sometiéndolo luego a ensayo. El revestimiento se disolverá generalmente en hidróxido sódico acuoso al 20% hirviendo; a la solución así formada se agrega un exceso de yoduro potásico, y el producto se valora con una solución normal de tiosulfato sódico, para hallar el contenido en cromo hexavalente. La proporción total de cromo se determina tomando una porción dife-

242845<sup>20</sup> JUN



rente del revestimiento disuelto, añadiendo peróxido de hidrógeno en exceso, e hirviendo, para convertir el cromo trivalente en hexavalente, y agregando luego yoduro de potasio en exceso, después de lo cual se valora como anteriormente.

5 Cuando el revestimiento se ha aplicado sobre metales, como el acero, que son atacados por cáusticos acuosos calientes, las cifras de cromo hexavalente son bajas, al parecer por el efecto reductor derivado del ataque del metal por el cáustico. En tales casos, puede rasarse el revestimiento del

10 metal, o aplicarse una capa correspondiente a una superficie tal como vidrio o papel, de la cual se puede separar por disolución sin efecto reductor alguno. Los revestimientos aplicados sobre vidrio u otras superficies inertes parecen ser idénticos a los formados del mismo modo sobre cualquier metal.

15

Otra característica del presente invento es que las soluciones cubrientes de dicromato sin resina precipitadas, con ácido molibdico en cantidad de 50 a 120% del peso del equivalente ácido crómico del dicromato, pueden proporcionar capas toscas o ásperas con un grado más notable de adherencia de la pintura, si el secado se efectúa pronto, o sea en menos de unos cinco segundos. Cuando el tratamiento térmico empleado para secar dura más, el revestimiento queda bastante liso, y con menos adherencia para la pintura.

20

25 Revestimientos lisos similares se obtienen con soluciones de ácido crómico y ácido molibdico que no contienen dicromatos, o sólo menos de un 5% de dicromato, a base del equivalente ácido crómico total presente.

En las comparaciones precedentes de revestimientos ásperos y lisos, la reducción de 40 a 95% del cromo se obtiene con preferencia empleando una cantidad adecuada de

30

20 JUN

242845



reductor. El dicromato de cinc es un ejemplo de dicromato  
 muy eficaz para este aspecto del invento, en particular cuan  
 do se utiliza con sacarosa en una relación de 3 partes de -  
 equivalente ácido crómico por 1 parte de sacarosa, y con una  
 5 cantidad de ácido molíbdico comercial (85%) igual en peso  
 al del citade equivalente ácido crómico.

En algunos casos, la agregación de los citados  
 dicromatos mejora mucho los revestimientos resiníferos, aun  
 en fórmulas con no más de 1 parte de equivalente ácido cró-  
 10 mico por 10 parte de resina. Por ejemplo, una imprimación  
 para vehículos automóviles basada en la resina de butadieno-  
 estireol del ejemplo 1º anterior, y que contepia también

Libras por 100 galones  
 del producto final

	<u>Dispersión de pigmento</u>	
15	Agua	103,0
	Tamol 731 (25% en agua) (Sal sódi- ca de un polímero muy carboxilado, que proporciona la Rhem & Haas Co.)	3,0
	Oxido rojo de hierro puro	69,0
20	Caolín	69,0
	Sulfato de bario	138,0
	Surfynel 102 (20% en etanol) (Bu- tin-2-diol-1,4 hidrocarbilsubs- tituido, p.fus. 612C, expendido por la Air Reduction Comercial Co.)	1,5
25	<u>Sedimento</u>	
	Dos Latex 566 (46% no volátil)	588,0
	Tritón CF-10 (50% no volátil) (Alquilarileter suministrado por la Rohm & Haas Co).	5,5
30	Manganeso dispersable en agua (5% de metal en forma de naftenato de manganeso dispersado en agua).	<u>6,0</u>
		983,0

20 JUN



mostró una resistencia a la corrosión y una protección de la película subyacente por parte de capas subsiguientes de pintura mucho mejores cuando se añade dicromato de cinc en cantidad de 1 parte de equivalente ácido crómico por 12 partes ponderales de resina seca. Una imprimación con mejores propiedades de alisadura se obtiene aumentando los pigmentos al doble de la cifra antes mencionada.

La mejor adherencia de pintura conforme al presente invento se obtiene con cualquier clase de pintura, esmalte, barniz, laca u otras películas de resina. Además de las pinturas referidas antes, se advierten estas mejoras con las de melamina-formaldehído, las ordinarias de aceite de linaza, las lacas de nitrocelulosa y el barniz de aceite de tung.

Para pintar superficies como las hechas de aluminio, conviene labrarlas por abrasión o ataque químico, etc., aun antes de aplicar como imprimación el revestimiento del presente invento.

En virtud del breve lapso de curado que requiere el revestimiento del presente invento, es posible secar - mientras los artículos tratados se mueven a lo largo de una línea de producción a la velocidad de 30 a 200 m. por minuto. Cuando se tratan chapas continuas de este modo a gran velocidad, es preferible enfriarlas antes de bobinarlas, poniéndolas en contacto con rodillos refrigerados con agua o bañándolos con agua. El enfriamiento por contacto directo con este líquido altera algo las propiedades del revestimiento.

Cuando las mezclas cubrientes del presente invento no humedecen superficies con facilidad, conviene calentar estas superficies, por ejemplo, a la temperatura de 52

20 JUN.

242845



a 95°C. Los revestimientos, en particular los que no llevan resina, humedecan tales superficies de modo mucho más rápido y uniforme. Los agentes con actividad superficial empleados para estabilizar las dispersiones del presente invento pueden ser aniónicas, catiónicas o no iónicas.

Es evidente que lo expuesto puede sugerir muchas modificaciones y variaciones del presente invento. Por ello debe entenderse que, dentro del ámbito de las reivindicaciones finales, el invento se puede poner en práctica de manera distinta de la explicada concretamente.

-----; N O T A ;-----

Se reivindica como objeto de esta patente.

1) Procedimiento para revestir metales y reducir la corrosión de los mismos, caracterizado por la aplicación sobre una superficie metálica de una dispersión acuosa de resina hidrófuga no cética, que contiene un compuesto de cromo hexavalente de los integrados por ácido crómico y dicromatos hidrosolubles de metales con valencia superior a 1, y también, un reductor hidrosoluble para el cromo del compuesto, el cual es compatible con la dispersión durante una hora por lo menos a 27°C, siendo la relación de peso entre la resina y el equivalente de ácido crómico del compuesto de cromo entre 1:5 y 5:1; y por secarse luego la dispersión acuosa aplicada sobre la superficie del metal, a una temperatura no inferior a 100°C, para que el reductor haga pasar el cromo del compuesto al estado trivalente, y la dispersión se convierta en una película adherente; la proporción del reductor es tal que durante el secado se reduce alrededor de 40 a 95% del cromo.



242845

2). En el procedimiento de revestir metales con una solución acuosa de ácido crómico y un reductor para el mismo, y secar luego la solución cubriente para convertirla en una película en la que un 40 a 95% del ácido crómico esté reducido, el perfeccionamiento por el cual se añade a la  
5 solución acuosa cubriente una dispersión de una resina hidrófuga no cérica, en cantidad tal que la relación de pesos entre la resina y el ácido crómico esté comprendida entre 5:1 y 1:5, aproximadamente.

10 3). En el procedimiento de revestir metales con una solución acuosa de ácido crómico y un reductor para el mismo, y secar luego la solución cubriente para convertirla en una película en la que un 40 a 95% del ácido crómico esté reducido, el perfeccionamiento por el cual se reemplaza  
15 el ácido crómico por el dicromato hidrosoluble de un metal con valencia superior a 1.

4). En el procedimiento de revestir metales con una solución acuosa de ácido crómico y un reductor para el mismo, y secar luego la solución cubriente para convertirla  
20 en una película en la que un 40 a 95% del ácido crómico esté reducido, los perfeccionamientos por los cuales el ácido - crómico se convierte en el dicromato hidrosoluble de un metal con valencia superior a 1, y se añade a la solución acuosa cubriente una dispersión de una resina hidrófuga no cérica, en cantidad tal que la relación entre resina y equi-  
25 valente ácido crómico sea de 5:1 a 1:5 en partes ponderales.

5). Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla cubriente en forma de dispersión acuosa de una resina hidrófuga no cérica, contiene un  
30 compuesto de cromo disuelto, de la clase que consiste en ácido crómico y los dicromatos hidrosolubles de metales con

242845



valencia superior a 1; la mezcla contiene también un reductor disuelto para el cromo del compuesto, compatible en la mezcla durante no menos de una hora a 27°C; la relación entre la resina y el compuesto de cromo es de 5:1 a 1:5 en partes ponderales de la primera y del equivalente ácido crómico del compuesto de cromo; y el reductor se halla presente en dicha mezcla a una concentración que provoca la reducción de 40 a 95% del cromo contenido en el compuesto, cuando la dispersión se seca a una temperatura no menor de 100°C.

5  
10           6). Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla cubriente contiene una resina termoes estable.

7). Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el dicromato hidrosoluble que forma parte de la mezcla cubriente, está constituido por dicromato de zinc.

15           8). Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la reducción del cromo contenido en el dicromato, se verifica al estado trivalente, cuando la mezcla cubriente se seca a una temperatura no inferior a 100°C.

20           9). Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 8, en el que la reducción del cromo al estado trivalente se verifica sobre un dicromato hidrosoluble constituido por dicromato de zinc.

25           10). Procedimiento según la reivindicación 5 y siguientes, en el que la solución de la mezcla cubriente contiene también ácido molibdenico disuelto, en cantidad del 10 a 120% en peso del equivalente de ácido crómico del dicromato.

30           11). Procedimiento para revestir metales según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie metálica es revestida de una película continua constituida, esencialmente, por una resina hidrófuga no cé-

242845<sup>20</sup> JUN 6



rea, mezclada con un compuesto de cromo reducido "in situ",  
de la clase formada por ácido crómico y dicromatos hidrosolubles de metales con valencia superior a 1, siendo reducido  
alrededor del 40 al 95% del cromo contenido en el compuesto,  
5 y siendo la relación de la resina al compuesto de cromo, de alrededor de 5:1 a 1:5 partes en peso.

12). Procedimiento para revestir metales según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formación de la película continua se verifica sobre un  
10 metal ferroso.

13). Procedimiento para revestir metales según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formación de la película se verifica sobre un acero al carbono, cuya superficie ha sido graneada por ataque químico.

14). Procedimiento para revestir metales según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica sobre la superficie desnuda del metal, una mezcla cubriente de la clase expresada en la que se utiliza una resina alquídica, se seca el revestimiento sobre el metal a una temperatura de 80 a 107°C., y se aplica sobre este revestimiento seco una película de una pintura alquídica, y luego se cura la combinación resultante a una temperatura no inferior a 149°C.

15). "Procedimiento para revestir metales y reducir la corrosión de los mismos".

La presente memoria consta de veinticinco páginas escritas a una sola cara.

BARCELONA, 20 JUN. 1958

P.A.