

P.- 21.392



A 56304

P.C. 4484-4485 MB (GDG)

26 8936

26 8936

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 8 de Julio de 1.961, con el N^o. 268.936

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHAS. PFIZER & CO., INC., entidad norteamericana, establecida en 11 Bartlett Street, Brooklyn, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO DE PORCELANA DE
OBJETOS DE METAL FERROSO"

=====

Esta solicitud se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para porcelanizar metales. Más particularmente, se refiere a un procedimiento perfeccionado para pretratamiento de hierro y acero, a los que se aludirá en las líneas que siguen con el nombre de metales ferrosos, para preparar su superficie para el revestimiento con esmalte de porcelana por un procedimiento en una capa.

Hemos descrito anteriormente un procedimiento para el esmaltado de porcelana de objetos metálicos limpiados en los que se efectúa un decapado con una solución acuosa

26 8936



de ácido glicólico o ácido cítrico.

Se ha descubierto ahora que, con tal que se cumplan ciertas condiciones, puede disminuirse el tiempo que el artículo que se quiere porcelanizar tiene que estar en contacto con la solución de decapado. Este es un aspecto muy importante desde el punto de vista económico en la industria de la porcelanización ya que permite que el esmalte cubre más área por unidad de tiempo. Estas condiciones abarcan el uso de concentraciones críticas de tiosulfatos o sulfitos de metal alcalino, preferiblemente tiosulfato sódico o sulfito sódico.

En muchos casos, se ha encontrado que es posible disminuir el tiempo de decapado hasta 50% por adición de uno de estos reactivos al baño de ácido cítrico a la misma temperatura y concentración que se ha descrito en el caso anterior. Así, por ejemplo, los aceros con poco carbono, muy purificados, es decir, los que tienen menos de 0,003% de carbono, requieren usualmente 30 minutos de tiempo de decapado cuando se usa solo ácido cítrico de 10% a una temperatura de 200° C. pero, por la adición de un reactivo de este invento, puede disminuirse el tiempo de decapado hasta 10 minutos mientras que se obtienen todavía resultados comparables. Con material de esmalte corriente o acero laminado en frío, el tiempo de decapado cuando se usa solo ácido cítrico de 10% a 200° C. es aproximadamente 5 a 10 minutos. Cuando se usa el procedimiento perfeccionado de este invento, puede disminuirse el tiempo de 3-6 minutos. Se consiguen efectos análogos con un baño de ácido glicólico.

Se dispone de varios métodos para limpiar la super-

26 8936



ficie que se quiere revestir cuando hay que emplear el procedimiento de este invento. Entre estos figuran los agentes de lavado alcalinos, los desengrasantes por vapor, y los agentes de limpieza de tipo en emulsión. El objeto que persiguen es quitar las grasas, aceites, jabón, suciedad y compuestos de estirado tales como jabones, bórax y ceras que se aplican a la superficie del metal para proporcionar lubricación durante el procedimiento de fabricación. Los agentes de lavado alcalinos típicos pueden contener hidróxido sódico, carbonato sódico, fosfato sódico, silicato sódico o combinaciones de éstos. La parte que se quiere limpiar se inmerge sencillamente en el compuesto limpiados a temperatura ambiente, aproximadamente, durante un tiempo suficiente para conseguir el resultado apetecido. Esto exige usualmente de 10 a 20 minutos, aproximadamente. Los desengrasantes de vapor son especialmente útiles para quitar residuos de hidrocarburos de la superficie del metal y, en el procedimiento, los vapores de un disolvente de bajo punto de ebullición, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo clorado, tal como dicloruro de etileno, se dejan condensar sobre la superficie del metal para eliminar por lavado los hidrocarburos residuales. Un limpiador de tipo emulsión puede contener un surfactante no iónico disuelto en nafta o queroseno y la parte que se quiere limpiar se enjuaga sencillamente en la solución. El tratamiento con un limpiador de tipo emulsión va casi siempre seguido del enjuagado alcalino descrito arriba.

Después, de limpiar el artículo se somete a dos enjuagados acuosos; el primero, un enjuagado caliente que se



26 8936

realiza a unos 79.4 - 85° C., y el segundo, a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 12.7 y 18.3° C.

En la operación siguiente, del procedimiento en una capa tal como se ha descrito en nuestro caso anterior, el metal que se quiere porcelanizar se decapa con ácido cítrico o ácido glicólico acuoso a una temperatura comprendida entre unos 71.1 y 100° C., en una operación típica, el artículo, después de limpiarlo por uno de los métodos arriba descritos, se trata con una solución ácida bien sea por baño o bien por rociado.

La concentración de ácido cítrico en una solución acuosa adecuada para uso en este procedimiento, varía desde aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso, conteniendo preferiblemente la solución aproximadamente 8 a 15% en peso de ácido cítrico. Pueden emplearse concentraciones desde 5 a 8%, pero menos ventajosamente, ya que se ha encontrado que estas bajas concentraciones requieren mayores temperaturas y tiempos de inmersión más prolongados. Desde el punto de vista económico, es mejor usar más ácido, en vez de temperaturas mayores y tiempos de inmersión más largos. La concentración de ácido glicólico en una solución acuosa adecuada para uso en este procedimiento, varía desde, aproximadamente, 1% a aproximadamente, 20% en peso, conteniendo preferiblemente la solución aproximadamente 1 a 4% en peso de ácido glicólico. Adicionalmente, puede hacerse uso de mezclar de ácido en una concentración comprendida entre 7 y 15 por ciento variando la relación de cítrico a glicólico entre 4: 1 y 1: 4.

La temperatura de la solución se mantiene durante el tratamiento entre aproximadamente 71.1 y aproximadamen-

26 8936



te 100° C., preferiblemente entre 87.7 y 100° C. Se emplearán las temperaturas más altas dentro de estos límites generalmente, si la solución ha de aplicarse por rociado, a causa de la caída de temperatura inherente en toda operación de rociado. El tratamiento se continúa durante, aproximadamente 5 a aproximadamente, 30 minutos, según sea el calibre del metal. Como raramente se porcelanizan metales distintos de los de calibre 12 a 28, son usualmente adecuados estos límites de tiempo. Con acero de calibre 20, el tiempo será desde aproximadamente 5 a aproximadamente 20 minutos.

El artículo que se quiere porcelanizar se coloca después en un baño de sulfato de níquel. El objeto de este tratamiento es depositar un revestimiento de níquel sobre la superficie del metal. Este depósito mejora la resistencia de la adhesión entre el metal y el esmalte de porcelana. Tipicamente, el sulfato de níquel se preparará en una concentración de, aproximadamente, 0,014 kg. a 0,08 kg. por cada 3,785 l. de agua en un tanque de madera o un tanque revestido con plomo o ladrillo. El metal se introduce en la solución de sulfato de níquel durante un periodo de unos 4 a unos 8 minutos a una temperatura comprendida entre, aproximadamente 71,1 y 76,6°C. Para lograr resultados óptimos, se mantiene el pH de la solución entre 3,2 y 3,6, preferiblemente 2,8 y 3,2, mediante adición de ácido, preferiblemente ácidos minerales tal como sulfúrico, aunque pueden usarse, a pH mayor, ácidos orgánicos. Cuando se trata de esta manera una superficie metálica, se deposita un revestimiento superficial de níquel comprendido entre aproximadamente 0,03 y aproximada-

26 8936



mente 0,15 gramos por 0,0929 metros cuadrados cuando se ha usado ácido cítrico y de 0,12 a 0,36 cuando se ha usado ácido glicólico. El artículo se enjuaga luego con agua preferimente por inmersión en un baño acuoso a temperatura desde aproximadamente 12,7 a 18,3° C.

Después de este enjuagado, el metal se lava con una solución neutralizante aunque pueden usarse ocasionalmente otras soluciones. La solución preferida contiene bórax y carbonato sódico en una relación de, aproximadamente, 2:1. La mezcla se disuelve en agua a una concentración de, aproximadamente, 0m014 kg. por 3,785 l. La temperatura se mantiene entre aproximadamente, 73,8 y aproximadamente, 100° C. durante la operación de neutralización. El tiempo está comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente, 15 minutos. Después de la operación de neutralización, el artículo se enjuaga con agua a temperatura comprendida entre, aproximadamente, 12,7 y, aproximadamente 100° C., y se seca preferiblemente a temperatura comprendida entre, aproximadamente 85 y, aproximadamente, 100° C.

El artículo está ahora listo para aplicación del revestimiento de porcelana. El revestimiento puede ser cualquiera de los varios revestimientos de esmalte disponibles en el comercio para capas de revestimiento que contienen los materiales refractarios usuales "opacificadores", agentes de floculación etc. Puede contener también agentes colorantes. El esmalte se aplica por rociado o baño de acuerdo con la práctica industrial corriente. Luego se seca el artículo a temperatura comprendida entre aproximadamente 121° C. y aproximadamente, 204° C y se cue-

26 8936



ce a temperatura comprendida entre, aproximadamente 704
y aproximadamente, 843° C. durante un tiempo desde, apro-
ximadamente 2 a aproximadamente, 6 minutos. En operacio-
nes preferidas, el artículo se cuece a temperaturas com-
5 prendidas entre, aproximadamente 732° C y aproximadamente
815° C. durante un período de aproximadamente 2 y medio
a aproximadamente 5 minutos.

En la práctica del procedimiento perfeccionado de
este invento hay presente suficiente tiosulfato o sulfito
10 de metal alcalino en el baño de decapado acuoso de ácido
cítrico o ácido glicólico descrito arriba para mantener
una concentración comprendida entre, aproximadamente -
0,0012 a 0,0030 moles por 3,785 l. de tiosulfato de me-
tal alcalino o 0,0018 a 0,0042 moles de sulfito de metal
15 alcalino. En operaciones preferidas, la concentración se
mantiene entre, aproximadamente, 0,0018 y, aproximadamente
0,0030 moles por 3,785 l. en tiosulfato de metal alcalino
o 0,0030 a 0,0042 moles por 3,785 l. en sulfito sódico.

Todos los cálculos se hacen basados en la forma
20 anhidra. Con tiosulfato sódico pentahidrato, las concen-
traciones deseadas en gramos son desde 0,2 a 0,5 gramos
por 3,785 l. Con sulfito sódico, son 0,3 a 0,6 gramos por
3,785 l. Otras concentraciones se calculan fácilmente a
partir de los pesos moleculares conocidos de las sales.

25 La concentración inicial deseada de reactivo añadi-
do se obtiene fácilmente pesando la cantidad apropiada del
seleccionado y añadiéndola al baño. La concentración dis-
minuye a medida que el baño se utiliza en la operación de
decapado. La concentración deseada de tiosulfato sódico pue-
30 de mantenerse por adición de 0,1 gramo por 3,785 l. de es-

26 8836



te reactivo en forma pentahidrato después de haber deca-
pado cada 0,2787 metros cuadrados de metal ferroso por
cada 3,785 l., por ejemplo, con un baño de decapado de
1.900 l., deben añadirse 50 gramos más después de haber
5 decapado 139 metros cuadrados de metal ferroso. Con sul-
fito sódico, se añade una cantidad adicional de 0,2 gra-
mos por cada 0,0929 metros cuadrados después de haber -
tratado cada 0,2787 metros cuadrados de metal ferroso
por cada 3,785 l. Alternativamente, pueden retirarse -
10 partes alícuotas del baño y analizarse por medios quí-
micos conocidos y puede determinarse y añadirse la can-
tidad exacta necesaria para mantener la concentración
deseada.

Pueden calcularse fácilmente y emplearse cantida-
15 des equivalentes de otras sales de metal alcalino.

Cuando se emplea tiosulfato sódico, se produce azu-
fre coloidal, pero es evidente que esto no influye en
el resultado deseado, ya que no es produce azufre coloi-
dal cuando se emplea sulfito sódico.

20 El perfeccionamiento de este invento, incluso aún
cuando el resto del procedimiento se realice en concor-
dancia exacta con el procedimiento primitivo, disminu-
ye de modo insospechado el período de decapado hasta, -
aproximadamente, desde 3 a aproximadamente, 15 minutos,
25 sin sacrificar el aspecto o la adhesión en el producto
final.

Se incluye específicamente dentro del objeto de
este invento el baño de decapado mismo que comprende -
una solución acuosa que contiene desde, aproximadamente,
30 5% a, aproximadamente 20% en peso de ácido cítrico o, -

- 8 -

26 8936



aproximadamente 1 / a aproximadamente 20% de ácido glicó-
lico y desde aproximadamente 0,0012 a aproximadamente -
0,0030 moles por cada 3,785 l. de tiosulfato de metal al-
calino o desde, aproximadamente 0,0018 a aproximadamente
5 0,0042 moles por cada 3,785 l. de sulfito de metal alcal-
lino.

Los siguientes ejemplos se dan únicamente con fines
ilustrativos.

EJEMPLO I

10

Una placa de desviación de refrigerador de 60 centí-
metros por 3,65 metros fabricada a partir de chapa de ca-
libre 18 de un acero muy purificado que tiene un conteni-
do de carbono de 0,003%, se limpió por inmersión en un
15 limpiador alcalino y se enjuagó según la práctica corrien-
te. Se introdujo luego en una solución acuosa al 10% en
peso de ácido cítrico que contenía 0,0018 moles de tiosul-
fato sódico por cada 3,785 l., y se mantuvo a una tempe-
ratura de 93,3° C. durante 10 minutos. Se sacó y se en-
20 juagó con agua a temperatura ambiente. La placa de des-
viación se introdujo después en una solución acuosa de
sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una
concentración de 0,0283 kg. por cada 3,785 l. durante
un periodo de 8 minutos mientras se mantenía el pH entre
25 3,0 y 3,2 por adición ocasional de ácido sulfúrico. La
temperatura se mantuvo en 71,1° C. Este tratamiento depo-
sitó aproximadamente 0,09 gramos de níquel por cada 0,0929
metros cuadrados de acero. La placa de desviación se en-
juagó luego en agua a temperatura ambiente y se introdujo
30 en una solución acuosa que contenía carbonato sódico y -

26 8936



bórax en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a 85° C. durante 3 minutos. La placa de desviación se secó luego por aire caliente, se revistió rociando con esmalte de porcelana comercialy se secó a aproximadamente 121° C. La placa de desviación se cocció luego a 760° C. durante 4 minutos. La adhesión y el aspecto eran excelentes.

Se encontró que, para obtener una adhesión y aspecto comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido cítrico no contenía tiosulfato añadido, fué necesario mantener la placa de desviación en el baño de decapado durante 20 minutos.

Se obtienen resultados análogos cuando se usan las sales tiosulfato de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO II

Un panel lateral de 0.9 por 1,21 metros de una lavadora comercial fabricado a partir de acero laminado en frío corriente y que tenía un contenido de carbono de, aproximadamente, 0,03%, se limpió dejando condensar los vapores de dicloruro de etileno sobre su superficie. Después se introdujo en una solución acuosa al 20% en peso de ácido cítrico que contenía 0,0012 moles de tiosulfato sódico por cada 3,785 l., y se mantuvo a una temperatura de 71,1° C. durante 5 minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El panel lateral se introdujo luego en una solución acuosa de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,014 kg. por cada 2,785 l., durante un periodo de ocho minutos



26 8936

mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 por adición
ocasional de ácido bórico sólido. La temperatura se man-
tuvo entre 71,1° C y 76,6° C. El artículo se introdujo
luego en una solución acuosa que contenía bórax y carbo-
nato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración
5 de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo
a aproximadamente 73,8° C. durante quince minutos. El
artículo se enjuagó luego con agua a 85° C y se secó.
Luego se revistió por inmersión con esmalte de porcela-
na comercial, se secó a 204° C y se coció a 843° C du-
10 rante tres minutos. El aspecto y adhesión eran excele-
ntes.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto
comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de
15 que el baño de ácido cítrico no contenía tiosulfato só-
dico añadido, fué necesario mantener el panel en el ba-
ño de decapado durante diez minutos.

Análogos resultados se obtienen usando las sales de
tiosulfato de potasio, litio y cesio.

20

EJEMPLO III

Una pieza de 7,62 cm. por 15,24 cm. de acero muy
purificado de calibre doce que tenía un contenido de -
carbono de 0,003%, se limpió por inmersión en hidróxido
25 sódico acuoso y se enjuagó según la práctica corriente.
Después se introdujo en solución acuosa al 15% en peso
de ácido cítrico que contenía 0,0030 moles por cada 3,785
l. de tiosulfato sódico a 71,1° C. durante quince minutos.
Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El
30 artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel

26 8938



que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,0567 kg. por cada 3,785 l. durante un período de cuatro minutos mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 por adición ocasional de ácido cítrico sódico. La temperatura se mantuvo entre 71,1 y 76,6° C. Este tratamiento depositó, aproximadamente, 0,05 a 0,07 gramos de níquel por cada 0,0929 metros cuadrados de superficie. El artículo se introdujo luego en una solución acuosa que contenía bórax y carbonato sódico en una relación de 2:1, a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 100° C. durante dos minutos. El artículo se enjuagó luego con agua a 100° C, y se secó; luego se revistió por rociado con esmalte de porcelana comercial se secó a unos 121° C. y se cocció a 704° C. durante seis minutos. La adhesión y el aspecto fueron comercialmente aceptables.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido cítrico no contenía tiosulfato sódico añadido, fué necesario mantener el artículo en el baño de decapado durante treinta minutos.

Se obtienen resultados análogos usando las sales tiosulfato de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO IV

Una pieza de 7,62 cm. por 15,24 cm. de acero dulce de calibre dieciseis se limpió con una limpiadora de tipo emulsión seguido de una inmersión en hidróxido sódico acuoso al 30%. Luego se introdujo en una solución acuosa al 15% en peso de ácido cítrico que contenía 0,0018 moles por

26 8936



cada 3,785 l. de sulfito sódico a 100° C. durante tres minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una
5 concentración de 0,1134 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 4 mun. mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 mediante adición ocasional de ácido cítrico sólido. La temperatura se mantuvo entre 71,1 y 76,6° C. Después se introdujo en una solución acuosa que contenía bórax y
10 carbonato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 100° C durante dos minutos. El artículo se enjuagó después con agua a temperatura ambiente y se secó. Luego se revistió por rociado con esmalte de
15 porcelana comercial. se secó a unos 176° C y se coció a 787° C durante cuatro minutos.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido cítrico no contenía sulfito sódico
20 añadido, fué necesario mantener el artículo en el baño de decapado durante seis minutos.

Se obtienen resultados análogos usando las sales sulfito de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO V

25 Una pieza de 7,62 cm. por 15,24 cm. de acero de calibre veintiocho que contenía 0,03 % de carbono, se limpió dejando condensar los vapores de dicloruro de etileno sobre su superficie. Después se introdujo en una solución
30 acuosa al 20% en peso de ácido cítrico que contenía 0,00042

26 8936



moles por cada 3,785 l. de sulfito sódico a 71,1° C. du-
rante cinco minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a tem-
peratura ambiente. El artículo se introdujo luego en un
baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel
5 con una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. du-
rante un periodo de ocho minutos mientras se mantenía el
pH entre 2,8 y 3,2 por adición ocasional de ácido bórico
sólido. La temperatura se mantuvo entre 71,1° C y 76,6°
C. El artículo se introdujo después en una solución acuosa
10 que contenía bórax y carbonato sódico en una relación
de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785
l. La temperatura se mantuvo aproximadamente a 73,8° C,
durante quince minutos. El artículo se enjuagó luego con
agua a 85° C. y se secó. Luego se revistió por inmersión
15 con esmalte de porcelana comercial y se secó a unos 204°
C. El artículo se coció luego a 843° C durante tres mi-
nutos. El aspecto y la adhesión fueron de calidad comer-
cial.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto com-
20 parables, bajo condiciones idénticas, a excepción de que
el baño de ácido cítrico no contenía sulfito sódico aña-
do, fué necesario mantener el artículo en el baño de deca-
pedo durante diez minutos.

25 Se obtuvieron resultados análogos usando las sales
sulfito de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO VI

Una pieza de 7,62 cm. por 15,24 cm. de acero muy
30 purificado que contenía 0,003% de carbono, se limpió por



258936

inmersión en hidróxido sódico acuoso y se enjuagó según la práctica corriente. Se introdujo después en una solución acuosa al 15% de ácido cítrico que contenía 0,00020 gramos de tiosulfato sódico por cada 3,785 l. a 71,1° C. durante diez minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo después en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel en una concentración de 0,0567 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de cuatro minutos mientras se mantenía el pH entre 2,8 y 3,2 por adición ocasional de ácido cítrico sólido. La temperatura se mantuvo entre 71,1° y 76,6° C. Este tratamiento depositó aproximadamente 0,05 a 0,07 gramos de níquel por cada 0,0929 metros cuadrados de superficie. Luego se introdujo en una solución acuosa que contenía bórax y carbonato sódico en una relación de 2: 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 100° C. durante dos minutos. El artículo se enjuagó luego con agua a 100° C. y se secó. Se revistió por rociado con esmalte de porcelana comercial se secó a 121° C. y se coció a 704° C durante seis minutos. La adhesión y el aspecto fueron de calidad comercial.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables, bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido cítrico no contenía tiosulfato sódico añadido, fué necesario mantener el artículo en el baño de decapado durante un tiempo doble.

Se obtienen resultados análogos usando las sales tiosulfato de potasio, litio y cesio.

30

EJEMPLO VII

26 8936



Una placa de desviación de refrigerador de 60 cm. por 3,65 m. fabricada a parte de una placa de calibre 18 de acero muy puerificado que contenía un contenido de carbono de 0,003% se limpió por inmersión en un limpiador alcalino y se enjuagó según la práctica corriente. Luego se introdujo en una solución acuosa al 5% en peso de ácido glicólico que contenía 0,0018 moles de tiosulfato sódico por cada 3,785 l. y se mantuvo a una temperatura de 87,7° C. durante 10 minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. La placa de desviación se introdujo luego en una solución acuosa de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,0283 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 4 minutos mientras se mantenía el pH entre 3,0 y 3,2 por adición ocasional de ácido sulfúrico. La temperatura se mantuvo a 71,1° C. Este tratamiento depositó aproximadamente 0,12 gramos de níquel por cada 0,0929 metros cuadrados de acero. La placa de desviación se enjuagó después en agua a temperatura ambiente y se introdujo en una solución acuosa que contenía carbonato sódico y bóraz en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a 85° C. durante 3 minutos. La placa de desvío, se secó después con aire caliente, se revistió por rociado con esmalte porcelana comercial y se secó a unos 121° C. La placa de desviación se coció luego a 760° C. durante 4 minutos. La adhesión y el aspecto fueron excelente.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables, bajo condiciones directas, a excepción de que el

26 8936



baño de ácido glicólico no contenía tiosulfato sódico añado, fué necesario mantener la placa de desviación en el baño de decapado durante 20 minutos.

Se obtienen resultados análogos con las sales tiosulfato de potasio, litio y cesio;

EJEMPLO VIII

Un panel lateral de 0,9144 metros por 1,2192 metros de una lavadora comercial fabricado a partir de acero laminado en frío que contenía 0,03% de carbono, se limpió dejando condensar los vapores de dicloruro de etileno sobre su superficie. Luego se introdujo en una solución acuosa al 20% en peso de ácido glicólico que contenía 0,0012 moles de tiosulfato sódico por cada 3,785 l. a 71,1° C. durante cinco minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,0657 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 8 minutos mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 por adición ocasional de ácido bórico sólido para depositar 26 gramos de níquel por cada 0,0929 metros cuadrados, de superficie. La temperatura se mantuvo entre 71,1° C y 76,6° C. El artículo se introdujo después en una solución acuosa que contenía bórax y carbonato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 73,8° C. durante 15 minutos. El artículo se enjuagó después con agua a 85° C y se secó. Se revistió por inmersión con esmalte porcelana comercial, se secó a 204 ° C. y se coció a 787° C. durante 3 minutos. La

26 893 6



adhesión y el aspecto fueron excelentes.

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido glicólico no contenía tiosulfato sódico añadido, fué necesario mantener el panel en el baño de decapado durante 10 minutos.

Se obtienen resultados análogos con los tiosulfatos de potasio litio y cesio.

EJEMPLO IX

10

Una pieza de 7,62 cm. de hierro de esmaltar de calibre 12 que contenía 0,0003% de carbono, se limpió por inmersión en hidróxido sódico acuoso y se enjuagó según la práctica corriente. Se introdujo después en una solución acuosa al 4% en peso de ácido glicólico que contenía 0,0030 moles de tiosulfato sódico por cada 3,785 l. a 71,1 °C. durante 15 minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,0567 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 4 minutos mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 por adición ocasional de ácido glicólico sólido. La temperatura se mantuvo entre 71,1 y 76,6°C. Este tratamiento depositó, aproximadamente, 0,36 gramos de níquel por cada 0,0929 metros cuadrados de superficie. La pieza se introdujo luego en una solución acuosa que contenía bórax y carbonato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente, 100° C durante 15 minutos. El artículo se enjuagó luego con agua a 100° y

30

26 8936



se secó. Se revistió con esmalte porcelana comercial, se secó a aproximadamente 121° C y se coció a 732° C. durante 4 minutos. El aspecto y la adhesión eran de calidad comercial.

5. Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido glicólico no contenía tiosulfato sódico, fué necesario mantener el artículo en el baño de decapado durante 30 minutos.
10. Se obtiene resultados análogos usando los tiosulfatos de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO X

Una pieza de 7,62 cm. por 15,42 cm. de acero laminado de calibre 16, se limpió con un limpiador de tipo emulsión seguido de inmersión en hidróxido sódico acuoso al 15% en peso de ácido glicólico que contenía 0,0018 moles de sulfito sódico por cada 3,785 l. a 100° C. durante 3 minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,1134 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 4 minutos mientras se mantenía el pH entre 3,2 y 3,6 por adición ocasional de ácido cítrico sólido. La temperatura se mantuvo entre 71,1 y 76,6° C. El artículo se introdujo luego en una solución acuosa que contenía bórex y carbonato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 100° C durante 3 minutos. El artículo se enjuagó luego con agua a temperatura



ambiente y se secó. Se revistió por rociado con esmalte porcelana comercial, se secó a aproximadamente, 176° C y se cocció a 787° C. durante 4 minutos. El revestimiento de esmalte era de calidad comercial.

5 Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables, bajo condiciones idénticas a excepción de que el ácido glicólico no contenía sulfito sódico añadido necesario mantener el artículo en el baño de decapado durante 6 minutos.

10 Se obtuvieron resultados análogos con sales sulfito de potasio, litio y cesio.

EJEMPLO XI

Una pieza de 7,62 cm. por 15,24 cm. de acero de calibre 16 que contenía 0,03% de carbono, se limpió con un limpiador de tipo emulsión seguido de inmersión en hidróxido sódico acuoso. Luego se introdujo en una solución acuosa de 10% en peso de ácido glicólico que contenía 0,0042 moles de sulfito sódico por cada 3,785 l. a 82,2° C durante 3 minutos. Se sacó y se enjuagó con agua a temperatura ambiente. El artículo se introdujo luego en un baño de sulfato de níquel que contenía sulfato de níquel a una concentración de 0,1134 kg. por cada 3,785 l. durante un periodo de 4 minutos mientras se mantenía el pH de entre 3,2 y 3,6 por adición ocasional de ácido fórico. La temperatura se mantuvo entre 71,1 y 76,6° C. El artículo se introdujo luego en una solución acuosa que contenía bórax y carbonato sódico en una relación de 2 : 1 a una concentración de 0,014 kg. por cada 3,785 l. La temperatura se mantuvo a aproximadamente, 100° C durante 2 minutos. El artículo se

288938



enjuagó luego con agua a 90,5° C. y se secó. Se revistió por rociado con esmalte porcelana comercial, se secó a aproximadamente, 176° C y, se coció a 787° C durante 5 minutos. La adhesión y el aspecto fueron de calidad comercial.

5

Se encontró que, para obtener adhesión y aspecto comparables, bajo condiciones idénticas, a excepción de que el baño de ácido glicólico no contenía sulfito sódico añadido, fué necesario mantener el artículo en el decapado durante 6 minutos.

10

Se obtuvieron resultados análogos con las sales sulfito de litio, potasio y cesio.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. con fecha 24 de Agosto de 1.960, bajo los números 51.491 y 51.546, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1º. - Un procedimiento para el esmaltado de porcelana objetos de metal ferroso, caracterizado porque se atacan los objetos de hierro metálico limpios con una solución acuosa de ácido cítrico que contiene aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 20% en peso de ácido o con una solución acuosa de ácido glicólico que contiene desde

30

26 8936



un 1% aproximadamente hasta un 20% aproximadamente en peso de ácido juntamente con un tiosulfato de metal alcalino o un sulfito de metal alcalino, siendo la concentración de tiosulfato de metal alcalino de aproximadamente 0,0012 hasta aproximadamente 0,0030 moles por 3,78 l. y la concentración del sulfito de metal alcalino desde 0,0018 aproximadamente hasta 0,0042 aproximadamente moles por 3,78 l. a una temperatura entre aproximadamente 71° C hasta aproximadamente 100° C durante aproximadamente 3 hasta aproximadamente 15 minutos, depositando níquel sobre su superficie, aplicar un recubrimiento de esmalte de porcelana, secar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 120° C hasta aproximadamente 204° C y someter a cocción a una temperatura comprendida aproximadamente entre 705° C y 840° C durante aproximadamente 2 a 6 minutos.

2º. - Un procedimiento como se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el objeto de metal ferroso se ataca con una solución acuosa de ácido cítrico que contiene de un 8 a un 15% en peso de ácido cítrico.

3º. - Un procedimiento como se indica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el objeto de metal ferroso se ataca con una solución acuosa de ácido glicólico que contiene de 1 a 4% en peso de ácido glicólico.

4º. - Un procedimiento como se indica en el punto 1º, 2º o 3º, caracterizado por el hecho de que el tiosulfato de metal alcalino es tiosulfato sódico.

5º. - Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1º, 2º o 3º, caracterizado porque el sulfito de

26 897



metal alcalino es sulfito sódico.

5 6º. - Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el ataque se efectúa con ácido cítrico y se deposita níquel sobre la superficie en una cantidad comprendida entre 0,03 a 0,15 grs. por 9 dm².

10 7º. - Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado por el hecho de que el ataque se efectúa con ácido glicólico y se deposita níquel sobre la superficie en una cantidad comprendida entre 0,12 a 0,36 por 9 dm².

15 8º. - Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que la cocción se efectúa durante aproximadamente 2-1/2 a 5 minutos.

9º. - Procedimiento para el esmaltado de porcelana de objetos de metal ferroso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A.