



PATENTE DE INVENCION

Dossier nº. 479/64

304297

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para el revestimiento de superficies de cinc y de sus aleaciones".

- - - - -

*Solicitante:* SOCIETE CONTINENTALE PARKER,  
entidad francesa, residente en  
40 & 42 Rue Chance Milly, CLICHY,  
(Seine), Francia.

- - - - -

El presente invento se refiere a la técnica de la formación de revestimientos protectores de las superficies de cinc y sus aleaciones, partiendo de soluciones alcalino acuosas.

5. Hasta ahora era bien conocida y se prac-

304297

-2-

23



- ticaba mucho industrialmente, la preparación de las superficies de cinc y aleaciones de cinc para recibir pinturas u otros revestimientos secantes, utilizando soluciones acuosas ácidas, particularmente soluciones de fosfatos, Se conocen cierto número de procedimientos y de instalaciones de revestimiento con fosfatos industrialmente satisfactorios y para ciertos tipos de fabricaciones, resultan completamente satisfactorios. Sin embargo, para otros tipos de productos de cinc o de aleaciones de cinc tales como por ejemplo, los que necesitan después de pintura, sufrir una deformación de las superficies metálicas pintadas, presentan ciertos inconvenientes, particularmente, una pérdida de adherencia de la pintura, una disminución de la resistencia a la corrosión a la vez por la humedad y por pulverización salina o equivalente de ésta.
- 5.
- 10.
- 15.

- El presente invento se funda en el descubrimiento de que se pueden formar revestimientos que resistan a la corrosión sobre las superficies de cinc o aleaciones de cinc a partir de ciertas soluciones alcalino acuosas y que estos revestimientos formen bases para pintura que son, de modo insospechado, superior en adherencia a todos los revestimientos anteriormente conocidos obtenidos partiendo de soluciones acuosas ácidas clásicas que comprenden los mejores fosfatos conocidos.
- 20.
- 25.

- Según el presente invento, se ha descubierto que se forman revestimientos adherentes, que resisten a la corrosión, sobre superficies de cinc y
- 30.

304297

2



-3-

- aleaciones de cinc, poniendo estas superficies en contacto, durante un corto lapso de tiempo con una solución alcalina acuosa que contenga, por lo menos, un ión metálico, otro que un ión metálico alcalino
5. así como un agente complejante capaz de complejar los iones metálicos presentes y hacerlos permanecer en solución. Según una forma preferente del invento, la solución alcalina acuosa contiene por lo menos dos iones metálicos, que no son los iones metálicos
10. alcalinos y/o en adición a estos así como una cantidad suficiente de agente complejante para mantener estos iones en solución. Se ha descubierto que se obtienen revestimientos interesantes partiendo de soluciones acuosas alcalinas según el invento,
15. cuando estas soluciones contienen una amplia gama de concentración en álcali, de concentración en iones metálicos, de concentración en agente complejante, de temperatura y de duración de tratamiento así como de modo de aplicación de la solución de
20. revestimiento sobre la superficie. Cada uno de estos componentes y de estas variaciones de las condiciones operatorias se describirán de un modo más detallado a continuación. Se puede obtener la alcalinidad de la solución utilizando cualesquiera compuestos alcalinos y sales alcalinas que se emplean usualmente tales como, por ejemplo, la trietanolamina y los hidróxidos de los metales alcalinos, sus carbonatos, fosfatos, boratos silicatos, polifosfatos y porofosfatos o las mezclas de estos, según las necesidades para dar el pH deseado. Se ha descubierto
- 25.
- 30.

304297

-4-



- que las condiciones operatorias preferibles para la utilización de soluciones según el invento comprenden la utilización de una solución que tenga un pH numéricamente superior a 11 alrededor, y que se obtienen los mejores resultados a partir de soluciones que tengan un pH de 12,6 a 13,3. Sin embargo, se obtiene cierto progreso partiendo de soluciones alcalino acuosas que tengan una menor proporción en álcali y valores de pH más reducidos, pero las
5. condiciones operatorias para estas soluciones comprendido el tiempo necesario para obtener el revestimiento deseado y la temperatura necesaria para formar éste, son menos convenientes industrialmente que las que corresponden a la utilización satisfactoria de las soluciones que tienen una concentración más elevada en álcali. Adoptando cualesquiera de las soluciones anteriormente descritas, se han obtenido revestimientos adherentes que van del incoloro al amarillo pálido, al amarillo claro, al
10. marrón y por último al azul oscuro, según las condiciones particulares de la aplicación y la constitución de la solución que se utilice. Los revestimientos descritos anteriormente se obtienen a partir de soluciones que contienen cantidades extremadamente reducidas de iones metálicos que no sean
15. iones metálicos alcalinos y, de un modo general, la coloración del revestimiento aumenta en intensidad hacia el marrón o castaño a medida que aumenta el tiempo de tratamiento y aumenta también la concentración en iones metálicos en la solución, a medida
- 20.
- 25.
- 30.

304297

-5-



que se eleva la temperatura de tratamiento y aumenta la concentración en álcali.

- Se ha descubierto que la solución debe contener por lo menos un ión metálico otro que un ión metálico alcalino, que se introduce normalmente con las sales alcalinas, de modo que dé una velocidad de formación del revestimiento y/o una cualidad de revestimiento que permite a estos revestimientos constituir bases de cualidad superior para pintura u otro revestimiento secante. También se ha descubierto que este otro ión metálico es incapaz de actuar de modo que aumente la velocidad de revestimiento o del mecanismo de formación del revestimiento, a menos que esté suficientemente complejoado por un agente complejante que permita disolver este ión metálico en la solución de revestimiento. Sobre la base de las pruebas experimentales de que se dispone, se ha pensado que todo ión metálico, otro que un ión metálico alcalino, que está complejoado y en solución actúa de modo que mejora la formación del revestimiento deseado, porque los metales situados en cada uno de los grupos del sistema periódico en ellos las tierras raras, han demostrado ser satisfactorios para este objeto, Se han obtenido resultados satisfactorios utilizando soluciones que contengan el ión de sodio y por lo menos otro ión elegido entre los iones plata, magnesio, cadmio, aluminio, estaño, titanio, antimonio, molibdeno, cromo, cério, tungsteno, manganeso, cobalto, hierro ferroso y férrico y níquel. Según se ha indicado
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



anteriormente, cantidades extremadamente pequeñas de tales iones metálicos proporcionan una mejora. Se han obtenido buenos resultados partiendo de soluciones que no contengan más de alrededor de 0,002% de hierro por encima del ión sodio introducido en la solución en forma de hidróxido de sodio para dar una solución que tenga un pH superior a alrededor de 12.

5.

También se han obtenido buenos resulta-

dos a partir de elevadas concentraciones en ión o iones metálicos y aún cuando no parece que resulte ventajoso en particular, utilizar grandes cantidades de iones metálicos, estas cantidades en exceso no parecen perjudiciales, y toda cantidad de ión metálico que llegue hasta el límite de solubilidad

10.

de éste se puede utilizar de modo satisfactorio. Se han obtenido resultados un poco mejores utilizando soluciones que contengan por lo menos dos iones metálicos otros que el ión metálico alcalino, que contenga por ejemplo, iones hierro y cobalto, hierro y plata, cobalto y cerio, etc ...

15.

20.

El agente complejante quelante o secuestrante actúa complejando el ión metálico otro que

el ión metálico alcalino y manteniendo éste disuelto en la solución de revestimiento. Con este objeto, una gran variedad de agentes complejantes quelantes y secuestrantes han demostrado ser satisfactorios.

25.

Resulta adecuado utilizar agentes complejantes minerales tales como cianuros, fosfatos condensados, amoníaco, etc ..; los agentes quelantes orgánicos

30.

comprendidos en ellos los ácidos dicarboxílicos ta-

3017



- les como el ácido malónico, el ácido fumárico etc.; los amino ácidos tales como la glicina; los ácidos hidroxí carboxílicos tales como los ácidos cítrico, glucónico, láctico, etc...; los hidroxí aldehídos, tales como el acetyl acetona; los compuestos poli-hidroxí alifáticos tales como el sorbitol, el 1,2-etanodiol; los ácidos carboxílicos fenólicos tales como el ácido salicílico, el ácido ftálico; los ácidos carboxílicos aminados tales como el ácido etileno diamina tetraacético; los ácidos poliaminados, tales como el fosfato de dietanolamina metano; las sales de ácidos lignosulfónicos de peso molecular inferior tales como los que se derivan de los procedimientos de fabricación de la pasta de madera como el lignosulfonato de sodio. La proporción de agente complejante que debe hacer presente es una cantidad por lo menos suficiente para complejar completamente el ión metálico, otro que el ión metálico alcalino que está presente. Es evidente que a medida que aumenta la concentración en ión metálico otro que el ión metálico alcalino, la concentración en agente complejante aumenta igualmente y como el aumento de las cantidades de ciertos agentes complejantes que son de naturaleza ácida tiende a hacer descender la concentración efectiva en álcali de la solución, es preferible utilizar el agente complejante en forma de sales neutras, en particular en forma de sales de metales alcalinos. Además, no se ha encontrado ventaja en concentraciones de agente complejante superiores a la necesaria para mantener
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3000



2- SEP 1941

el ión metálico disuelto en la solución de revesti-  
 miento. Se han obtenido resultados particularmente  
 buenos utilizando el hexahidroxí heptoato de sodio,  
 el gluconato de sodio y la sal de sodio del ácido  
 etileno diamina tetracético.

5.

Las soluciones según el invento pueden  
 si se desea, comprender un agente tenso-activo com-  
 patible y la presencia de tal agente tenso-activo  
 es particularmente ventajosa cuando la superficie a  
 rezubrir está manchada con grasa, con aceite, etc ..

10.

Con este objeto, solo se impone al agente tenso-  
 activo la condición de que sea compatible con los  
 otros ingredientes de la solución, a la vez en con-  
 diciones normales de almacenamiento a la elevada

15.

temperatura de la aplicación es decir, que el agen-  
 te tenso-activo no debe provocar la precipitación  
 o la aglomeración de los iones metálicos presentes,  
 no debe provocar gelificación ni precipitarse él  
 mismo o gelificarse en las soluciones. Se ha des-

20.

cubierto que existen agentes humectantes no iónicos,  
 aniónicos y catiónicos que son compatibles con las  
 soluciones según el invento y que se utilizan quan-  
 do están incluidos en una proporción de 5% p/v alre-  
 dedor con relación a la solución.

25.

De un modo general, el procedimiento se-  
 gún la invención comprende las operaciones de puesta  
 en contacto de la superficie de cinc o de aleación  
 de cinc a recubrir por pulverización, templado, ce-  
 pillado, etc ..., a una temperatura que oscila de la

30.

temperatura ambiente ordinaria al punto de ebullición

304237



- de la solución, y durante un lapso de tiempo suficiente para formar el revestimiento total deseado. El método de aplicación preferible para la formación de revestimientos susceptibles de utilizarse como bases de pintura es la pulverización. Las condiciones preferibles para una producción continua que permite la formación del revestimiento deseado en el tiempo más reducido implican la utilización de la solución a una temperatura de 32 a 93°C durante un tiempo de 2 a 60 segundos alrededor. Se han obtenido revestimientos satisfactorios desde el punto de vista industrial en 10 a 15 segundos alrededor a una temperatura de 38 a 71°C alrededor, y se les puede obtener en tiempos más reducidos aún con soluciones que contengan concentraciones relativamente elevadas en álcali y otro ión metálico y/o a temperaturas más elevadas. Periodos de contacto ligeramente más prolongados resultan necesarios para la aplicación por inmersión, pero se obtiene una cualidad satisfactoria de revestimiento con tiempos de contacto por inmersión de 30 a 80 segundos alrededor, con soluciones que tengan una temperatura de 54 a 82°C alrededor.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- El procedimiento completo, según la invención, comprende igualmente un aclarado ulterior con ácido crómico acuoso diluido sobre el revestimiento previamente obtenido, según el invento. Para efectuar ésto, una solución apropiada es la que contiene de 0,01 a 0,5% alrededor p/v (o porcentaje en peso por unidad de volumen) de  $\text{CrO}_3$ . Cuando la so-
- 25.
  - 30.

297



-10- 23 SEP 1964

- lución de ácido crómico es relativamente concentrada, es preferible eliminar el exceso retirándole mediante enjuagado entre los rodillos. Una solución de aclarado diluida preferible, según el invento, es una solución que se describe de modo detallado en la solicitud de patente nº 230.729 depositada en los Estados Unidos el 15 de Octubre de 1.962, por la misma Sociedad Solicitante, es decir, una solución que comprende un ión cromo hexavalente y un ión cromo complejo que contiene por lo menos alrededor de 0,001% p/v de ión cromo trivalente y a un pH de 3,8 a 6,0 alrededor, de 4,5 alrededor de preferencia, Después de aclarado, se puede aclarar con agua el revestimiento o secarle sin aclararle, según se desée, y después de secado, el revestimiento se encuentra ya en condiciones para recibir pintura u otro revestimiento secante.
- Se ha comprobado que el procedimiento según el presente invento es particularmente interesante para formar revestimientos en las superficies de cinc puro de cinc depositado por electrolisis, de cinc depositado por templado en caliente comprendido el cinc depositado de la última manera y que contiene pequeñas cantidades de substancias aleadas tales como el aluminio, etc... así como aleaciones de cinc en sí o superficies de aleaciones de cinc depositadas por electrolisis. Cuando la superficie a recubrir contiene además del cinc o de la aleación de cinc, de hierro o de acero, por ejemplo cuando se trata de un soporte de acero o
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304297



-11-

27 SEP 1934

- de hierro parcialmente galvanizados o de un artículo compuesto que comprende una unión de partes de acero o de hierro y de partes de cinc o de aleaciones de cinc, se ha descubierto que las soluciones según el invento son de una utilidad única. Para estas superficies, las soluciones según el invento se aplican primero por los procedimientos y en las condiciones de temperatura especificadas anteriormente de modo que primero se limpie la parte de acero o
5. de hierro del artículo y se limpie y forme un revestimiento sobre la parte de cinc o de su aleación del artículo y esta operación vá convenientemente unida a una fase ulterior del revestimiento clásico con fosfato. Se ha comprobado que el revestimiento formado sobre la parte de cinc o de aleación de cinc de esta superficie no se ha eliminado por una solución de revestimiento acuoso ácido de fosfato de cinc o una solución acuosa ácida de fosfato de metal alcalino constituida de cualquier modo clásico
10. y que la parte ya limpia de acero o de hierro de la superficie recibe un revestimiento adherente protector con fosfato que tiene una resistencia a la corrosión y una utilidad como base de pintura por lo menos igual a la de las superficies de hierro o acero limpias por los métodos clásicos. Para los objetos considerados por esta variante del procedimiento, es satisfactorio utilizar soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc o soluciones acuosas ácidas de fosfato de metal alcalino que
15. tenga una constitución cualquiera clásica actual,
- 20.
- 25.
- 30.



que son sin embargo bien conocidas de los especialistas en esta técnica. Este procedimiento tiene una importancia industrial inusitada porque hasta ahora, se ha tenido poco éxito relativamente

5. en la formación de revestimientos químicos que forman parte integrante de su soporte en superficies compuestas que comprenden acero o hierro y en artículos de cinc o de sus aleaciones o compuestos que tengan partes de acero o hierro y partes de cinc o de aleaciones de cinc.
- 10.

Los ejemplos siguientes se dan a título ilustrativo del invento.

EJEMPLO 1 -

15. Se prepara una solución acuosa alcalina que contiene 0,76% de NaOH, 0,1% de hexahidroxido heptoato de sodio ( $\text{CaFeMg}$ , agente secuestrante cristalizado suministrado por Pfister Chemical Co.) añadiendo 0,0037 % de hierro en forma de nitrato férrico monohidratado y añadiéndola 0,0024% de cobalto en forma de nitrato de cobalto hexahidratado.
- 20.

25. Se pulveriza una primera serie de paneles de acero cubiertos de cinc depositado por templado en caliente que se expenden en el comercio bajo la marca registrada "Zincgript" y que se mencionan como fabricados por el procedimiento que se describe en la patente de los Estados Unidos de América N<sup>o</sup> 2.197.622, con la solución antes mencionada a una temperatura de 71°C, de modo que el tiempo de contacto con la solución sea de alrededor de
30. un minuto, se retiran los paneles, se les aclara con

304297



-13-

- agua caliente limpia, durante 30 segundos alrededor, luego se les somete durante 30 segundos alrededor a un aclarado acuoso diluido que contiene alrededor de 0,1% de ión cromo hexavalente y alrededor de 0,04% de ión cromo trivalente, a un pH regulado a 4,5 alrededor. Se secan después los paneles en un horno de circulación de aire a 190°C, luego se les pinta con la pintura Dulux 707-6741 del modo clásico. Sobre los paneles tipo, pintados, se les raya en diagonal de una esquina a otra, luego se les somete al ensayo normal de pulverización salada a 5%, anotándose los paneles sobre una base numérica de 10 a 0, indicando 10 que no ha habido progresión a partir de los trazos en cruz; cuando se produce una corrosión, el grado de corrosión se anota en 1/16 inch. (o sean 1.587 mm) de progresión a partir del trazo trazado, con una valoración que representa la variación de la migración de la progresión por toda la longitud de los trazos marcados en cruz y, cuando se producen manchas localizadas de corrosión, la anchura de la mancha se indica en mm. Se procede a ensayos sobre otros paneles, para conocer su resistencia a la humedad a 37°C y a una humedad relativa de 100%, mientras que se utilizan otros paneles para el ensayo de adherencia denominado al cuchillo, y para conocer su resistencia a la deformación. El ensayo de deformación utilizado se destina a medir por comparación la adherencia de la pintura a las superficies metálicas efectuadas después de la pintura, y es un ensayo industrial al que se
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- procede sobre un montaje para deformación. En este ensayo, se coloca un panel pintado en el montaje, que tiene una matriz que embute una banda de alrededor de 19 mm de ancha transversalmente al panel,
5. desde una depresión máxima de 7,62 mm que vuelve a subir progresivamente hasta un nivel de la superficie en una longitud de 7,62 mm; la depresión tiene una forma truncada en corte transversal y una parte central plana rebajada en 9,525 mm, siendo las
10. partes laterales en declive para alcanzar una separación de 19 mm de anchura al nivel de la placa. Los ángulos entre los lados en declive y la zona central plana en hueco son bastante agudos y dan así un grado de intensidad de deformación que varía progresivamente. El grado de adherencia de la
15. pintura, después de deformación se mide aplicando, por presión, sobre la superficie externa de la banda en hueco, una cinta de celulosa regenerada usual sensible a la presión, de modo que cubra
20. la porción central y se extienda hacia abajo, pasando por las porciones laterales, hasta la base, teniendo cuidado de evitar la formación de burbujas por debajo de la cinta. En los 10 minutos siguientes a la aplicación de la cinta, se la retira
25. tirando en ángulo recto con relación a la superficie, y la superficie puesta al aire por levantamiento o fragmentación de la pintura se valora en porcentaje de la zona deformada total de donde la
30. pintura se ha levantado y del porcentaje de la zona deformada total que está cubierta de pintura

30-1-1



fragmentada.

5. El grado de despegados o ampollas en el ensayo a la humedad, se anota según el método corriente ASTM D714-56, según el cual la dimensión y la frecuencia de los sopladros se valora según una escala numérica de 10 a 0, en la que 10 representa la ausencia de despegados, aumentando la dimensión de los despegados a medida que disminuyen los números. La frecuencia de los despegados se valora por las letras, significando D denso, MD medianamente denso, M medio, FM inferior al medio, F inferior y VF muy inferior, yendo representada una gradación en la dimensión de los despegados, por el orden de los números indicados,
10. El ensayo de adherencia al cuchillo consiste en pasar una hoja de cuchillo con la mano, a través de la superficie del revestimiento y en comparar de pieza a pieza la resistencia al desprendimiento del revestimiento. La dificultad del desprendimiento se anota en valores numéricos de 10 a 0, significando 10 que la adherencia es excelente, 8 que es buena, 6 aceptable, 4 reducida, 2 muy reducida y representando 0 una pérdida completa de la adherencia.
15. Se pulveriza una segunda serie de paneles de acero recubiertos de cinc depositado por templado en caliente, según se ha descrito anteriormente, con una solución que contenga 0,76% de hidróxido de sodio, a 71°C durante 1 minuto alrededor. Se retiran los paneles, se les aclara con agua caliente
- 20.
- 25.
- 30.



5. y limpia durante 30 segundos alrededor, luego se les somete durante 30 segundos alrededor al aclarado acuoso diluido conteniendo cromo descrito a propósito de la serie I. Después, se secan los paneles en un horno de circulación de aire a 190°C, luego se les somete a cada uno de ensayos normales descritos anteriormente.

10. Se prepara una solución acuosa alcalina de modo que contenga 0,76% de hidróxido de sodio, 0,1% de hexahidroxido heptoato de sodio y 0,0037% de hierro añadido en forma de nitrato férrico nonahidratado. Se pulveriza una tercera serie de los paneles de acero cubiertos de cinc depositado por templado en caliente, tales como los anteriormente descritos, con la solución antedicha a 71°C, de modo que se obtenga un tiempo de contacto de un minuto alrededor con la solución. Se retiran los paneles, se les aclara en el agua caliente, límpida y limpia, durante unos 30 segundos, luego se les somete durante unos 30 segundos al aclarado con ácido crómico acuoso diluido descrito anteriormente. Después se secan los paneles en un horno de circulación de aire a 190°C, luego se les pinta como se ha descrito anteriormente. Paneles pintados tipo, se someten a los ensayos normales anteriormente descritos.
- 15.
- 20.
- 25.

Los resultados de los ensayos normales se resumen en el Cuadro I.

304297  
-17-

T A B L A I

Nº de la serie del panel	Baño	Pulverización salada 408 horas	Humedad	Deformación.	Adherencia
1	NaOH 0,76% + Secuestrante 0,1% + Fe <sup>+3</sup> 0,0037% + Co <sup>++</sup> 0,0020%	1 - 3	F 9 - 9,5	2% despegado (S) 70% fragmentación (F)	10
2	NaOH á 0,76 % solo	50% despegado	MD 9 - 9,5	12,5% S 67,5% F	10-9
3	NaOH 0,75% + Secuestrante 0,1% + Fe <sup>+3</sup> 0,0037%	2 - 3	VF 9 - 9,5	15% S 62,5% F	?

- Al cabo de 408 horas de exposición a la pulverización salada, los paneles de la Série I presentan un avance de 1,59 a 4,76 mm a partir del trazado en cruz y 11,11 mm de progresión de las manchas. Los paneles tratados de la Serie II presentan 50% de despegado de la pintura y los paneles tratados de la Série III presentan una progresión de 3,175 a 4,76 mm con relación al trazado y 12,7 mm de progresión de las manchas. Los paneles tratados de la Série I después de exposición de 528 horas a la humedad en la cámara húmeda presentan algunos despegados. Los paneles tratados de la Série II presentan despegados cuya frecuencia es media a densa y los de la Série III presentan muy pocos despegados o levantados.

Los paneles tratados de la Série I presentan 2% de despegado o levantado y 70% de fragmentación en el ensayo de deformación anteriormente descrito. Los paneles tratados de la Série II pre-



sentan 12,5% de despegado y 67,5% de fragmentación, y los de la Série III presentan 15% de despegado y 62,5% de fragmentación. Los paneles tratados de la Série I presentan una excelente adherencia al ensayo con el cuchillo. Los paneles tratados de la Série II presentan una adherencia ligeramente inferior, y los paneles tratados de la Série III presentan, al ensayo con el cuchillo, una adherencia ligeramente inferior a los de la Série II.

10. EJEMPLO II -

Se prepara una solución alcalino acuosa que contenga 0,75% de hidróxido de sodio, 0,05% de hexahidroxido heptoato de sodio, 0,011% de cobalto añadido en forma de cobalto hexahidratado y 0,002% de hierro añadido en forma de nitrato de hierro nonahidratado. Se limpian una serie de paneles de acero recubiertos de cinc depositado por templado en caliente en un agente de limpieza clásico al titanio y se les pulveriza con la solución antedicha a 71°C de modo que se obtenga un tiempo de contacto de 15 segundos alrededor con la solución, se retiran los paneles, se les aclara con agua caliente limpia durante 10 segundos alrededor y luego se hace pasar el metal entre unos rodillos enjuagadores y se les inunda después con un aclarado final al cromo que contenga 0,1% de cromo hexavalente y 0,04% de cromo trivalente, de pH 4,5 alrededor. El tiempo de contacto del aclarado final es de 2 a 3 segundos alrededor. Después se elimina el exceso de aclarado por paso entre los rodillos y se pintan los paneles

304297



-19-

con una capa de pintura de base vinílica clásica.

5. Se prepara una segunda solución que contiene 0,75% de NaOH y 0,05% de hidroxí heptoato de sodio. Se recubre por pulverización otra serie de paneles limpios de modo similar, con esta solución, procediendo como se ha descrito anteriormente y luego se les pinta de modo parecido con una pintura idéntica.

10. Se prepara después una serie de composiciones que contengan 0,75% de NaOH, 0,011% de ión cobalto y 0,002% de ión férrico, así como 0,05% de los diversos agentes secuestrantes indicados a continuación en el Cuadro, para las composiciones de la Serie III. Unos paneles de cinc limpios de modo similar se cubren por pulverización con cada una de estas soluciones y se pintan procediendo exactamente como se ha descrito anteriormente.

15. Los paneles de cada una de las tres series anteriormente descritas se someten a los ensayos de corrosión por pulverización salada, de humedad, de adherencia al cuchillo, y de deformación y se procede a cada ensayo en condiciones idénticas a las que quedan descritas para el Ejemplo I, salvo las excepciones indicadas en el Cuadro. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación en el Cuadro II.

- 20.
- 25.



T A B L A II

Série	Baño	Pulveriza ción sala da 336 horas	Humedad 504 horas	Deforma ción	Adheren cia
I	NaOH 0,75% CaFeMg (secuestrante) 0,05 % Cobalto 0,011 % Fe <sup>+3</sup> 0,002 %	10	VF 9,5	10	10
II	NaOH 0,75 % CaFeMg (secuestrante) 0,05%	0 - 2	VF 9-9,5	10	10
III	La misma composición que en la Série II, salvo que cada una contiene 0,05 % del secuestrante especificado				
	<u>Acidos dicarboxílicos</u>				
	1 - Acido maleico	10	VF 9-9,5	2,5% F	10
	2 - Acido tártrico	10	10	5 % F	10
	3 - Acido fumárico	10	VF 9-9,5	10	10 - 9
	<u>Amino ácidos</u>				
	4 - Glicina	0 - 3	10	10	10
	<u>Acidos hidroxicarboxílicos</u>				
	5 - Acido cítrico	10	VF 9,5	10	10-9
	mancha 1,59 mm				
	6 - Acido glucónico	10	VF 9,5	0,5 % S	10-9
	7 - Acido láctico	10	VF 9,5	0,5 % S	10-9
	<u>Hidroxi aldehido</u>				
	8 - Acetil acetona	0 - 1	VF 9,5	10	9
	<u>Compuestos hidroxialifáticos</u>				
	9 - 1,2-etanodiol	10	10	10	10
	10 - Sorbitol	0 - 1	VF 9,5	0,05 % S	10 - 9

3-4297



-21-

T A B L A II (continuación)

Série	Baño	Pulveriza ción sala da 336 horas	Humedad 504 horas	Deforma ción	Adheren- cia
-------	------	---	-------------------------	-----------------	-----------------

Acidos carboxílicos fenólicos

11 - Acido salicílico		0 - 1	VF 9,5	10	9
	mancha	3,17 mm			

12 - Acido ftálico		0 - 2	VF 9,5	0,5 % F	9 - 8
--------------------	--	-------	--------	---------	-------

Acido carboxílico animado

13 - Acido etileno diamina tetracético (Dow Chemical)		10	VF 9,5	10	10
---	--	----	--------	----	----

Acidos poliaminados

14 - Fosfato de dietanolamina metano (Quester PFW suminis- trado por A.R.Hass Chemical Company)		10	VF 9,5	10	10
--	--	----	--------	----	----

Diversos

Maracarb N C		10	10	10	10
	mancha	1,59 mm			

(suministrado por Marathon  
Div. of American Can Co.)

Se trata aquí de una mezcla compleja de las sales de ácidos lignosulfónicos de masa molecular inferior y de sales de ácidos hidroxí carboxílicos que se derivan de los hidratos de carbono producidos durante la fabricación de la pasta de madera.

304297



-22-

EJEMPLO 3 -

- Este ejemplo se dá a título de ilustración del efecto de la presencia de diversos iones metálicos separados en las soluciones según el invento. Se prepara una solución de modo que contenga 3% de hidróxido de sodio y 0,2% de hexahidroxihexaato de sodio. A esta solución se añaden cantidades variables de los diversos iones metálicos precisados en la Tabla III que viene a continuación, para preparar soluciones de tratamiento. Unos paneles de cinc, del tipo que queda descrito en el Ejemplo I, se recubren por pulverización con cada una de estas soluciones de tratamiento, y luego se pintan del mismo modo que se ha indicado en el Ejemplo 1, Los paneles pintados se someten después a los diversos ensayos descritos en el Ejemplo 1 y los resultados de estos ensayos se indican a continuación en la Tabla III.
- 5.
- 10.
- 15.

304297



-23-

T A B L A III

Baño	Pulveriza ción salada 504 horas	Deformación	Adherencia
* Composición A + 0,042 % de Sn <sup>+4</sup> en forma de SnCl <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0 - 2	7,5 % F	10
Composición A + 0,042 % de Ag en forma de AgNO <sub>3</sub>	0 - 4	17,5 % F	10 - 9
Composición A + 0,042 % de Mn en forma de nitrato de manganeso	0 - 2 mancha 6,35 mm	2,5 % F	10
Composición A + 0,042% de Cd en forma de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0 - 1 mancha 7,94 mm	2,5 % F	10
Composición A + 0,042% de Ti en forma de TiO <sub>2</sub>	0 - 1 mancha 9,52 mm	2,5 % F	10
Composición A + 0,042% de Ce en forma de nitrato de cerio	0 - 1 mancha 7,94 mm	2,5 % F	10
Composición A + 0,042 % de Fe <sup>+2</sup> en forma de FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0 - 1 mancha 4,76 mm	10	10
Composición A + 0,042 % de Mg o de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	0 - 1 mancha 3,17 mm	10	10
Composición A + 0,042% de V o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 1	5 % F	10
* Composición A : 3% de NaOH y 2% de CaFeMg			

EJEMPLO IV -

Este ejemplo se dá a título ilustrativo del efecto de la presencia de asociación de iones metálicos en las soluciones según el invento.

5. Se prepara una primera solución que contenga 3% de hidróxido de sodio, 0,2% de hexahidroxido

304297



-24-

heptoato de sodio, 0,008 % de ión férrico y 0,042% de ión cobalto.

5. Se prepara una segunda solución conteniendo 3% de hidróxido de sodio, 0,2% de hexahidroxi heptoato de sodio y 0,042% de ión cobalto.

Se prepara una tercera solución que contenga 3% de hidróxido de sodio, 0,2% de hexahidroxi heptoato de sodio y 0,008% de ión férrico.

10. Se prepara una cuarta serie de soluciones diversas añadiendo iones metálicos otros que el ión férrico a la tercera solución y se prepara una quinta serie de soluciones añadiendo iones metálicos otros que iones cobalto a la segunda solución.

15. En cada caso, se recubren unos paneles de cinc del tipo descrito anteriormente con referencia al Ejemplo I, mediante pulverización en condiciones idénticas a las especificadas en el Ejemplo I, luego se pintan del mismo modo y los paneles pintados se someten a los diversos ensayos
20. descritos en el Ejemplo I anteriormente citado. Los resultados de estos ensayos van indicados a continuación en el Cuadro IV.

304297



-25-

## T A B L A IV

Série	Baño	Pulveriza ción sala da 504 horas	Deforma ción	Adheren- cia	Aspecto
I	3% de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,008 % de Fe <sup>+3</sup> 0,042 % de Co <sup>+3</sup>	10 mancha 1,59 mm	10	10 - 9	
II	3 % de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,042% de Co <sup>+3</sup>	0 - 1	10	10 - 9	
III	3 % de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,008% de Fe <sup>+3</sup>	0 - 2	10	10	
IV	Baño III + 0,042% de Ag en forma de AgNO <sub>3</sub>	10 mancha de 1,59 mm	10	10 - 9	
	Baño III + 0,042% de Mg en forma de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0 - 2 mancha de 9,52 mm	1 % F	10	
	Baño III + 0,05% de Cd en forma de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 mancha 3,17 mm	10	10 - 9	
	Baño III + 0,042% de Sn en forma de SnCl <sub>4</sub>	10 mancha 4,76 mm	10	10	
	Baño III + 0,042 % de Ti en forma de TiO <sub>2</sub>	10	10	10	
	Baño III + 0,042% de Sb en forma de Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10 mancha 1,59 mm	10	10	
	Baño III + 0,042% de Bi en forma de Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0 - 1	10	9	
	Baño III + 0,042% de Mo en forma de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	10 mancha 1,59 mm	10	9	
	Baño III + 0,042% de W en forma de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10	10% F	9	
	Baño III + 0,042% de Mn en forma de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 mancha 1,59 mm	10	10	



T A B L A IV (continuación)

Série	Baño	Pulveriza ción sala da 504 horas	Deforma ción	Adheren cia	As- pecto
V	Baño II + 0,008% de As en forma de $As_2O_5$	0 - 1	10	10	
	Baño II + 0,008% de Ce en forma de nitrato de cerio	10	2,5% F	10	

Se sobrentiende que el invento no se limita a los modos de ejecución descritos que solo han sido dados a título de ejemplos.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 23 de septiembre de 1.963 nº 310.877 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES DE CINC Y DE SUS ALEACIONES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

304297

23



-27-

- 1ª - Procedimiento para el revestimiento de superficies de cinc y de sus aleaciones, caracterizado porque se aplica sobre la referida superficie una solución acuosa alcalina que contenga por lo menos un ión metálico otro que un ión metálico alcalino y un agente complejante presente en la solución en una cantidad suficiente para mantener el referido otro ión metálico en la expresada solución:
- 5.
- 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada solución acuosa alcalina contiene por lo menos un ión metálico alcalino y por lo menos un ión metálico otro que un ión metálico alcalino.
- 10.
- 3ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el referido ión metálico otro que un ión metálico alcalino se elige entre los iones plata, magnesio, cadmio, aluminio, estaño, titanio, antimonio, molibdeno, cromo, cerio, tungsteno, manganeso, cobalto, hierro ferroso y férrico y níquel.
- 15.
- 20.
- 4ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del referido otro ión metálico es de por lo menos 0,002% alrededor en peso por unidad de volumen.
- 25.
- 5ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el citado otro ión metálico es el ión hierro.
- 30.
- 6ª - Procedimiento, según las reivin-



dicaciones anteriores, caracterizado porque el mencionado otro ión metálico está constituido por varios iones y comprende el cobalto.

5. 7ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mencionado otro ión metálico está constituido por varios iones y comprende el hierro.

10. 8ª - Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el agente complejante se elige entre el hexahidroxí heptato de sodio, el gluconato de sodio y el tetracetato de etileno diamina.

15. 9ª - Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque se pulveriza la expresada solución sobre la mencionada superficie a una temperatura de 32 a 93°C alrededor.

20. 10ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la expresada solución comprende una pequeña cantidad de un agente tenso-activo compatible.

25. 11ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la susodicha solución contiene un agente tenso-activo compatible en una cantidad que puede alcanzar hasta 5% alrededor de la solución.

30. 12ª - Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica sobre la mencionada superficie, una solución acuosa alcalina que contenga por lo menos un ión metálico otro que un ión metálico alcalino y un agen-

304297

-29-



5. te complejante en cantidad suficiente para mantener el citado otro ión metálico en la expresada solución, luego se pone la expresada superficie en contacto con una solución acuosa ácida de fosfataje elegida entre las soluciones de fosfato de cinc y las soluciones de fosfatos de metales alcalinos.

10. 13ª - Procedimiento para el revestimiento de superficies de cinc y de sus aleaciones, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 23 SEP 1954

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

GOMEZ ACEBO Y MOJER