



Nº 323.665

**323665**

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PERNIX ENTHONE.

RESIDENCIA: 76 Boulevard Richard Lenoir, PARIS

FRANCIA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION PARA  
GALVANOSTEGIA DE UN PRODUCTO DE HIERRO  
COLADO".

Prioridad: Patente estadounidense, n.º 439.987 del 15-3-65



323665

1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado de revestimiento electrolítico de hierros colados maleables, carburados y carbonitrurados.

El término general "hierro colado" incluye la fundición gris, fundición blanca, hierro colado en coquilla - (superficie blanca) y hierros maleables. Los hierros colados son aleaciones de hierro, carbono y silicio en los que se encuentra presente una cantidad mayor de carbono de la que puede ser retenida en solución sólida en la austenita a la temperatura eutéctica. El contenido en carbono de los hierros colados es generalmente del 1,5 al 4,5 por ciento. La fundición gris es la forma más ampliamente utilizada de los hierros colados.

El término fundición "gris" cubre una serie de aleaciones eutécticas que ofrecen una amplia selección de propiedades mecánicas, con la composición y transformación -- ajustadas de forma que el elemento de estructura es en -- gran parte perlita (mezcla laminar de ferrita y cementita) con muchos copos de grafito dispersados en su seno. Esta -- presencia de los copos de grafito comunica la característica fractura "gris" de estas aleaciones. Como subgrupo, podemos considerar los hierros colados austeníticos, que contienen cantidades suficientes de elementos de aleación como para rebajar la temperatura de transformación eutectoide hasta tal punto que se mantiene la austenita como elemento de estructura a la temperatura ambiente, con los copos de grafito dispersados a través de la estructura. (Para este fin se utiliza comúnmente el níquel). En la fundición blanca, casi todo el carbono se encuentra en forma --

323665



1 combinada. La presencia de ferrita y cementita libre va -  
acompañada solamente de cantidades muy pequeñas de grafito.  
El término hierro colado maleable se refiere a la fundi- -  
ción blanca que ha sido tratada térmicamente de forma que  
5 se descomponga la mayor parte de la cementita en ferrita y  
carbono libre (o de recocido) que generalmente se encuen--  
tra en forma de partículas nodulares de grafito.

La carburación es el proceso de aumentar el conte-  
nido en carbono de la superficie férrea exponiéndola, a -  
10 temperatura elevada, a una atmósfera de  $CO_2 + CO$  con o sin  
gases hidrocarbonados de forma que, una vez templada, la -  
porción superficial así carburada es sustancialmente más -  
dura que el metal interior. Un acero carburado típico pue-  
de contener un 1,5 por ciento de carbono en las capas su--  
15 perfciales. Los procesos combinados de carburación y endu-  
recimiento han sido conocidos durante largo tiempo como -  
"cementación". La carbonitruración es un ejemplo específi-  
co de carburación en el que se descomponen amoníaco y ga--  
ses hidrocarbonados para difundir simultáneamente carbono  
20 y nitrógeno sobre la superficie que se está cementando. -  
Otro ejemplo de una operación similar es la cianuración en  
la que se descompone cianuro potásico fundido para alcan--  
zar los mismos fines.

En todos los casos descritos arriba, el galvonostegis  
25 ta se encuentra con un problema similar: la superficie del  
metal a galvanizar contiene carbono libre, generalmente en  
forma de grafito. La producción de un revestimiento elec--  
trolítico satisfactorio sobre hierro colado depende de que  
la sobretensión de hidrógeno catódica sobre el hierro que  
30 se está galvanizando sea alta. El grafito o carbono libre



323665

2

1 sobre la superficie plantea dos problemas: da lugar a man-  
chas de carbón no disueltas sobre la superficie de la pie-  
za que se va a galvanizar con los ciclos de limpieza con-  
vencionales frecuentemente empleados antes de la electrode-  
5 posición y reduce considerablemente la sobretensión de hi-  
drógeno en el punto donde se encuentran tales inclusiones  
grafíticas. Este último efecto puede ser bastante grave -  
cuando se galvanizan tales objetos con cinc a partir de so-  
luciones cianuradas. En tales soluciones, los potenciales  
10 normales del electrodo favorecen la reducción catódica del  
hidrógeno en lugar de la del cinc. La única razón de que -  
el cinc pueda ser depositado en absoluto de soluciones cian-  
uradas es que en la mayor parte de los sustratos la sobre-  
tensión del hidrógeno es elevada, mientras que la sobre-  
15 tensión del cinc es despreciable, permitiendo así la reduc-  
ción catódica del cinc preferentemente. Sin embargo, como  
se ha indicado arriba, las superficies que contienen carbo-  
no libre, especialmente en forma de grafito, reducen gran-  
demente la sobretensión del hidrógeno de forma tal que el  
20 cinc y otros metales no pueden depositarse directamente so-  
bre tales superficies a partir de electrolitos cianurados.

Los depósitos de carbono libre y grafito se produ-  
cen en alto grado en los hierros colados ordinarios no tra-  
tados y en otros casos se producen por tratamiento térmi-  
25 co, tal como la cementación para aumentar la resistencia y  
resistibilidad del producto. En cualquier caso, las partí-  
culas discretas de carbono y/o grafito sobre la superficie  
ya sean naturales o producidas por el tratamiento del hie-  
rro por carburación o carbonitruración, reducen los valo-  
30 res de la sobretensión del hidrógeno hasta tal punto que -

323665



1 el desprendimiento de hidrógeno y deposición de un revesti-  
miento continuo sobre la superficie del hierro o son seria-  
mente afectados o impedidos completamente.

5 La Práctica Recomendada ASTM B 320-60 resume las -  
ideas actuales referentes a los métodos de preparación de  
piezas coladas de fundición maleables, grises, nodulares y  
blancas, para la galvanización. El ciclo de preparación re-  
comendado por ASTM comprende cuatro etapas fundamentales:

10 (1) Eliminación de aceites, grasas, compuestos re-  
siduales de pulido y pulimentado y cualquier otro tipo de  
suciedad mediante una limpieza.

(2) Eliminación de las películas e incrustaciones  
de óxido y desprendimiento del carbono superficial por de-  
capado o por tratamiento con un baño salino.

15 (3) Eliminación de cualquier mancha superficial de  
carbón producida en la etapa (2).

(4) Activación de la pieza colada para subsiguien-  
te galvanizado.

20 En el caso de piezas coladas de un bastidor, ASTM  
recomienda el siguiente ciclo:

(1) Limpieza por remojo,

(2) Lavado con agua,

(3) Limpieza anódica,

(4) Lavado con agua,

25 (5) Decapado ácido,

(6) Lavado con agua,

(7) Limpieza anódica,

(8) Lavado con agua,

30 (9) Neutralización (activación) en  $H_2SO_4$  al 10%

si a continuación se galvaniza en baño ácido. Si la solu-  
ción de galvanización es alcalina o cianurada, esta etapa



323665

1 es eliminada.

(10) Lavado con agua.

5 La etapa crítica es la de decapado ácido. Si la electrodeposición subsecuente se ha de llevar a cabo en condiciones que produzcan una sobretensión de hidrógeno su  
ficientemente elevada (la mayor parte de las soluciones ácidas y algunas soluciones alcalinas, tales como las de cobre, cadmio o estaño) usualmente es adecuado sumergir la pieza brevemente (menos de 15 segundos), a la temperatura ambiente, en una solución al 20 por ciento (en volumen) de HCl (37 por ciento en peso) o del 5 al 10 por ciento (en volumen) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 por ciento en peso). Sin embargo, si la deposición se ha de realizar en solución alcalina, con sobretensión de hidrógeno baja, tal como una solución cianurada de cinc, se prefiere el tratamiento anódico en ácido para separar el carbono superficial. Este se lleva a ca  
bo haciendo que la pieza constituya el ánodo en una solución al 25-35 por ciento (en volumen) de ácido sulfúrico (98 por ciento en peso) durante 30 segundos por lo menos, preferiblemente más, a 100 amp/ft<sup>2</sup> (0,11 amp/cm<sup>2</sup>). Aunque durante los primeros 15 a 30 segundos se forma una película negra constituida por manchas de carbón, la pieza se pa  
siva y el oxígeno desprendido en ella elimina el carbono mediante un efecto combinado de frotado y oxidación, dejando las piezas coladas relativamente limpias. Incluso enton  
ces, el revestimiento electrolítico puede ser incompleto en los baños de sales de cinc de tipo cianurado, de forma que ASTM recomienda un choque electrolítico preliminar en un baño ácido de cinc, un baño cianurado de cadmio o un ba  
ño alcalino de estaño.



323665<sup>28</sup>

1 Aunque no forma parte integrante de esta exposi- -  
ción, debe advertirse que los inventores han declarado du-  
rante algún tiempo que el ciclo anterior podía ser mejorado  
notablemente sustituyendo la etapa de decapado ácido reco-  
5 mendada por ASTM por el uso de los típicos desincrustado--  
res alcalinos. Por ejemplo, en la etapa 5 del ciclo ante--  
rior, hemos recomendado previamente el empleo de una solu-  
ción que contenga, por ejemplo, alrededor de 10 onzas por  
galón (74,9 g/l) de un quelato de hierro, tal como los for-  
10 mados con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), gluconato,  
oxalato, citrato, heptogluconato y similares, 22 onzas por  
galón (164,8 g/l) de sosa o potasa caústicas y 16 onzas -  
por galón (119,8 g/l) de cianuro de sodio o potasio. Hemos  
reconocido que tales soluciones pueden ser eficazmente em-  
15 pleadas a la temperatura ambiente y hasta 140°F (60°C) uti-  
lizando corriente periódicamente invertida, por ejemplo, 5  
segundos anódica y 9 segundos catódica, durante un periodo  
de tiempo suficiente, 5 minutos por ejemplo, para limpiar  
la superficie a galvanizar. El empleo de tal material en -  
20 la forma prescrita arriba reduce al mínimo el ataque sobre  
el sustrato y la aparición de manchas de carbón sobre el -  
mismo. En términos generales, puede decirse que las piezas  
tratadas por este procedimiento revisado se galvanizan de  
forma más brillante y más uniforme que las galvanizadas se-  
25 gún el procedimiento normalizado de ASTM. No obstante, in-  
cluso utilizando estos métodos mejorados, reconocemos que,  
en muchos casos, los sustratos del tipo discutido anterior-  
mente dan lugar todavía a electrodepósitos de calidad infe-  
rior, debido a las manchas de carbón que todavía quedan -  
30 después de la limpieza, pero, lo que es más grave, el depó



323665

1        sito electrolítico puede ser incompleto (especialmente en  
las zonas de baja densidad de corriente) en las soluciones  
cianuradas de cinc, debido al fenómeno de sobretensión a -  
que nos hemos referido previamente.

5                Hemos descubierto un procedimiento mejorado para -  
la preparación de superficies férreas que contienen carbo-  
no y grafito para galvanostegia y más específicamente, pa-  
ra la preparación de tales superficies para la galvanoste-  
gia con cinc y otros metales con electrolitos que contienen  
10        cianuro, sin necesidad de emplear procesos electrolíticos  
de choque previos, como sugiere ASTM. Esta invención reve-  
la por lo tanto un método mediante el cual tales superfi--  
cies férreas que contienen carbono y grafito pueden ser -  
galvanizadas directamente en un electrolito de cinc y cia-  
15        nuro sin que se encuentren manchas de carbono sobre la su-  
perficie a galvanizar y con una sobretensión de hidrógeno  
en el baño electrolítico controlada de tal forma que el po-  
der cubriente y de cohesión del electrolito de sales de -  
cinc es superior al de cualquiera de los métodos previamen-  
20        te conocidos de preparación de tales superficies para gal-  
vanizado. Es práctica comercial común cadmiar los hierros  
colados, etc., para evitar las dificultades de cincado de  
tales sustratos cuando se requiere un revestimiento protec-  
tor de tipo destructible. Dado que el cadmio es escaso y -  
25        caro, se deduce que otro objeto de esta invención es reve-  
lar un método más económico para galvanizar tales sustra-  
tos con un revestimiento resistente a la corrosión cuya ac-  
ción protectora es del tipo destructible. Finalmente, en -  
algunos casos, se recurre al cadmiado con el fin de facili-  
30        tar la soldadura, puesto que los revestimientos de cinc no

323665



1 son fácilmente soldables. Se ha observado en patentes ante  
riores estadounidenses (nº. 2.884.350 y 2.898.274) que es  
posible producir revestimientos protectores destructibles  
de aleaciones de cinc, fácilmente soldables, a partir de -  
5 electrolitos cianurados. Sin embargo, los hierros colados,  
etc., tampoco se galvanizan bien en los baños de las paten  
tes citadas, utilizando los métodos de preparación previa--  
mente conocidos. De aquí, que un objeto final de la inven--  
ción sea revelar un método mejorado de preparación de las  
10 superficies de hierro colado mediante el cual tales sustra  
tos puedan ser recubiertos convenientemente con un revesti  
miento resistente a la corrosión, protector del tipo des--  
tructible y fácilmente soldable, utilizando los baños de -  
las patentes estadounidenses nº. 2.884.350 y 2.898.274, -  
15 por ejemplo.

Hemos encontrado que, al contrario de lo que ocu--  
rre en la práctica normal, los métodos mejorados que son -  
objeto de nuestra invención tiene como resultado la forma  
ción de una delgada película química, continua, sobre la -  
20 pieza a galvanizar. Esta delgada película química resuelve  
el problema inicial de la baja sobretensión del hidrógeno  
cuando comienza la deposición en un electrolito a base de  
cinc y cianuro. Los métodos convencionales de preparación y  
desoxidación, por contraste, normalmente aspiran a hacer -  
25 que la superficie a galvanizar esté tan exenta de pelícu  
las como sea posible. También hemos encontrado que median  
te la adición de agentes de mojado adecuados al baño for  
mador de película es posible barrer todas las partículas  
grafíticas de la superficie, permitiendo la formación uni  
30 forme de la película deseada.



323665

1           La película que hemos encontrado tan conveniente -  
es una película de fosfato producida con una disolución -  
acuosa ácida desoxidante que contiene iones fosfato junto  
5           con agentes tensioactivos no iónicos, catiónicos, o ambos  
a la vez. La solución formadora de película puede utilizar  
se en tres formas diferentes indistintamente para la prepa  
ración para el galvanizado de los sustratos que son objeto  
de nuestra invención. En primer lugar, puede utilizarse -  
después de la limpieza como única etapa previa de desoxida  
10           ción antes del galvanizado, en cuyo caso la solución des--  
crita actúa desoxidando y formando la película deseada. En  
segundo lugar, en el caso de sustratos intensamente oxida  
dos, puede utilizarse después de la limpieza y el decapado  
ácido tal como se recomienda en el procedimiento ASTM pre  
15           viamente indicado. En tercer lugar, y ésto es lo mejor, -  
puede utilizarse a continuación del desincrustado alcalino  
como se describe en los métodos recientemente mejorados in  
dicados más arriba.

          Anteriormente se ha hecho uso de materiales forma  
20           dores de película que contienen fosfatos, agentes tensio-  
activos y otros diversos aditivos como etapa previa de -  
limpieza seguido de los métodos convencionales habituales  
de preparación de tales sustratos de hierro para subsi- -  
guiente galvanizado. Estos procedimientos de la técnica -  
25           anterior implican la inmersión del artículo de hierro en  
una solución ácida que contiene fosfatos y después la pie  
za es tratada en un desincrustador alcalino<sup>o</sup> en una combi  
nación de electrolimpiadores alcalinos. Tales materiales,  
no obstante, son completamente eliminados de la superfi--  
30           cie mediante un tratamiento de decapado o de otro tipo an

323665



1 tes de la aplicación de los procedimientos usuales de gal-  
vanizado sobre la superficie del hierro exenta de pelícu--  
la.

5 En la técnica anterior, la aplicación de tales ba-  
ños formadores de película no tenía como resultado una su-  
perficie que pudiera ser electrogalvanizada satisfactoria-  
mente, particularmente en el caso de la aplicación, con so-  
luciones de cinc cianuradas, de un depósito sobre la super-  
ficie ferrífera del tipo objeto de esta invención. Comple-  
10 tamente a diferencia de semejante procedimiento de la téc-  
nica anterior, el presente invento implica la aplicación -  
de una delgada película continua a la superficie del hie--  
rro a galvanizar que permanece sobre la superficie ferrífe-  
ra y el metal procedente del electrolito es depositado di-  
15 rectamente sobre la delgada película superficial del hie--  
rro. Sorprendentemente, el resultado es que se mantiene -  
una elevada sobretensión y se obtiene un electrodepósito -  
de notable atractivo y firmemente adherido.

20 Como se ha indicado, además del ácido y del ión -  
fosfato, la solución formadora de película contiene uno o  
más agentes tensioactivos no iónicos o catiónicos que mo--  
jan preferentemente las superficies que se están preparan-  
do para galvanizado. A opción, y además de los agentes de  
mojado o tensioactivos, puede ser conveniente, en el caso  
25 de sustratos que contienen cantidades desusadamente gran-  
des de partículas gráficas sobre la superficie, añadir -  
disolventes para favorecer el barrido de todas las partí-  
culas de la superficie. Estos disolventes deben ser misci-  
bles en todas las proporciones deseadas con el medio áci-  
30 do usado. Ejemplos de tales disolventes son el etilengli-

323665



1 col y muchos ésteres y éteres derivados del mismo y diver-  
sas cetonas.

5 Facultativamente, y en los casos en que se requie-  
ra una desoxidación intensa del sustrato en la solución -  
formadora de película, lo que requiere largos periodos de  
inmersión en la solución, puede ser aconsejable añadir in-  
hibidores de la corrosión del hierro para reducir al míni-  
mo el ataque del sustrato, reduciendo con ello también la  
10 cantidad de manchas de carbón que aparecen en la superfi-  
cie. Son ejemplos comunes de tales inhibidores los tiocom-  
puestos orgánicos.

15 En esencia, la invención descrita y reivindicada -  
aquí consiste en un producto de hierro colado, cuya super-  
ficie contiene partículas carboníferas discretas y una pe-  
lícula relativamente delgada, continua, previa al galvani-  
zado, que contiene iones fosfato, que cubre prácticamente  
una superficie de dicho producto, y un depósito metálico -  
firmemente adherido a dicha película previa al galvaniza-  
do. Se ha hallado que, contrariamente a lo esperado, esta  
20 película previa al galvanizado evita la depresión de la so-  
bretensión del hidrógeno debida normalmente a la presencia  
de partículas carboníferas sobre la superficie del hierro  
colado que interfiere o impide completamente la formación  
de un depósito continuo y satisfactorio sobre el artículo.

25 Aunque el invento es particularmente aplicable al  
galvanizado electrolítico con metales, particularmente cinc  
y será descrito con relación a éste, es igualmente aplica-  
ble a la deposición no electrolítica de metales sobre su-  
perficies de hierro previamente tratadas en la forma indi-  
cada y se ha hallado que reduce grandemente la corrosivi-  
30

323665



1       dad de los productos resultantes. Preferiblemente, la del-  
gada película continua previa al galvanizado se produce a  
partir de una solución de un material que contenga ión fos-  
fato y una sustancia tensioactiva seleccionada entre el -  
5       grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos.

      Como se observará más adelante, el invento también  
considera un procedimiento para la aplicación de esta pelí-  
cula previa al galvanizado sobre la superficie de hierro -  
10       colado y la producción de una película electrodepositada -  
directamente sobre la delgada capa que contiene fosfato y  
firmemente adherida a la misma. Preferiblemente, la pelícu-  
la previa al galvanizado creada sobre la superficie de hie-  
rro se forma a partir de una solución acuosa que consta de  
15       unas 2 a 36 partes de ión fosfato y de unas 0,15 a 3,0 par-  
tes de la sustancia tensioactiva. Facultativamente, esta -  
solución formadora de película puede contener disolventes  
miscibles, especialmente en el caso de sustratos que con-  
tienen cantidades desusadamente grandes de partículas car-  
20       bonosas, en una proporción de unas 4,0 a 20,0 partes, de-  
pendiendo del contenido de agente tensioactivo y fosfato -  
de la solución.

      También a voluntad, en el caso en que el sustrato  
haya de ser intensamente desoxidado por la solución forma-  
25       dora de película, puede ser conveniente, para reducir la -  
excesiva duración de los periodos de inmersión, añadir in-  
hibidores de la corrosión del hierro, para reducir el ata-  
que sobre el sustrato, en una proporción que puede variar  
de unas 0,01 partes a 1,0 partes, también sobre la base -  
30       del contenido en agente tensioactivo y fosfato de la solu-



323665

28

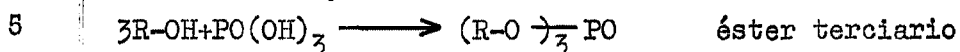
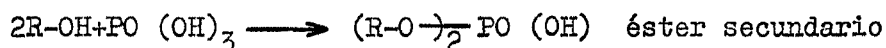
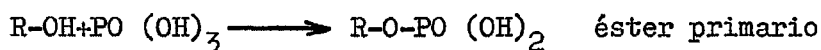
1 ción.

Para desoxidar eficazmente la superficie del sus-  
trato a galvanizar, la solución formadora de película de-  
be ser ácida, con un pH comprendido entre 0,0 y 3,0 y pre-  
5 ferentemente entre 0,6 y 0,8. Debe también contener de 2  
a 36 onzas por galón (de 15,0 a 269,6 g/l) de ión fosfato  
( $\text{PO}_4^{-3}$ ); en el caso mejor, debe contener de 10 a 16 onzas  
por galón (74,9 a 119,8 g/l) de este ión. La forma más -  
sencilla de suministrar la acidez requerida y la cantidad  
10 necesaria de ión fosfato es utilizar ácido fosfórico en -  
la solución formadora de película. Según las cifras dadas  
más arriba, ésto correspondería al uso de 2,5 a 44 onzas  
por galón (18,7 a 329,6 g/l) (preferentemente de 12 a 20  
onzas por galón (89,9 a 149,8 g/l)) de ácido fosfórico al  
15 85 por ciento (en peso) como se encuentra en el mercado.-  
Alternativamente, pero no preferiblemente, la acidez re--  
querida puede ser proporcionada por el uso de un ácido -  
distinto del fosfórico (tal como sulfúrico) combinado con  
el uso de una sal de fosfato soluble. Las sales que pue--  
20 den emplearse son los ortofosfatos, fosfatos monohidróge-  
no y fosfatos dihidrógeno ( $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$  respecti-  
vamente) de sodio, potasio y amonio. Además, se encuentra  
dentro de los límites de esta invención incluir, como fuen-  
te del ión fosfato requerido, ácidos libres y las sales -  
25 sódicas, potásicas y amónicas de los mismos de otras for-  
mas de ión fosfato, tales como pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ ), meta  
fosfato ( $\text{PO}_3^{-}$ ), hexametafosfato ( $(\text{PO}_3)_6^{-6}$ ), tetrafosfato  
( $\text{P}_4\text{O}_{13}^{-6}$ ) y tripolifosfato ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$ ). Otra fuente más del  
ión fosfato requerido son los fosfatos orgánicos, que, en  
30 general, son ésteres fosfóricos. La siguiente reacción ge

323665



1 neral indica como el ácido fosfórico puede esterificarse -  
fácilmente con las bases orgánicas:



donde R es un radical orgánico. Las ecuaciones anteriores se refieren a la forma ácida de los ésteres fosfóricos, pero para los fines de esta exposición, debe considerarse que tácitamente nos referiremos también a las sales sódicas, potásicas y amónicas de los mismos. Por lo tanto, escribiremos  $R-O-PO(OM)_2$  para los ésteres primarios,  $(R-O)_2-PO(OM)$  para los ésteres secundarios, donde M es ión  $H^+$ ,  $Na^+$  o  $NH_4^+$ . Por razones del elevado costo, solubilidad y viscosidad de la solución, si se utilizan como fuente de ión fosfato los fosfatos orgánicos, deben ser utilizados en combinación con cantidades adicionales de ión fosfato procedentes de fosfatos inorgánicos, a menos que se opere en el extremo inferior de la gama de concentraciones de ión fosfato indicada anteriormente.

20 En los ésteres primarios, secundarios y terciarios definidos anteriormente, R puede ser  $CH_3-$  o  $C_2H_5-$ . En los ésteres primarios solamente, R puede ser además  $H(CHOH)_n-CH_2-$ , donde n es 1 ó 2.

25 Lo siguiente es que estas soluciones formadoras de película deben contener agentes superficialmente activos, destinados a mojar preferentemente todas las superficies que se están preparando para el galvanizado. Estos pueden encontrarse en la proporción de 0,15 a 3 onzas por galón (1,12 a 22,5 g/l); preferiblemente de 0,4 a 0,6 onzas por galón (3,0 a 4,5 g/l). Por razones de solubilidad y compa-

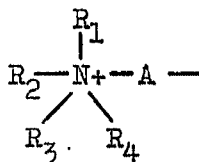
30



323665

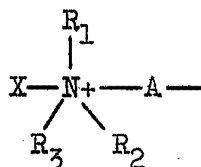
1       tibilidad, generalmente preferimos agentes superficialmen-  
 te activos catiónicos o no iónicos (los primeros del tipo  
 de amonio cuaternario, los últimos del tipo de alquilarilo  
 poli (oxietilénico)). Más específicamente, generalmente -  
 5       preferimos agentes no iónicos de la siguiente fórmula gene-  
 ral:

H (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - Ar - O - (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>H, donde n es de 6 a 20, m  
 es de 8 a 12 y Ar es un anillo arílico del tipo fenílico o  
 naftalénico; y agentes catiónicos de la siguiente fórmula  
 10       general:



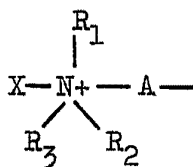
15       A continuación damos más ejemplos específicos de la fórmu-  
 la general anterior.


I. Aminas



20       X = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> o C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>, donde n = 8 a 18 (pares solamente).

IA



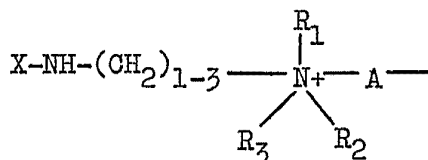
25       X = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> -  - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> n = 8 a 14 (pares solamen-  
 te); m = 0-1.

30

323665



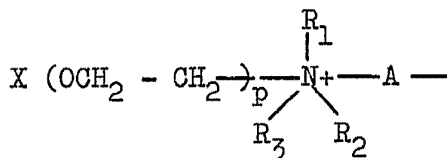
1 IB



5

donde X es como en I e IA.

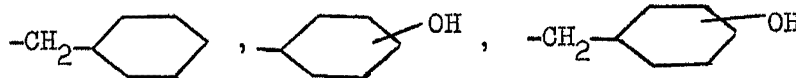
IC



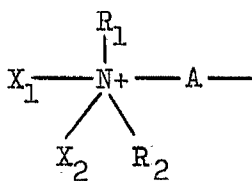
10

donde p = 1 a 20, X = -H, -CH<sub>3</sub>

cuando p = 1 a 3 solamente, X también = ,



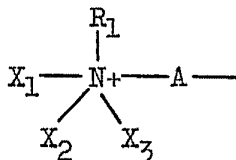
15 ID



20

donde X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son como en I, IA, IB, IC.

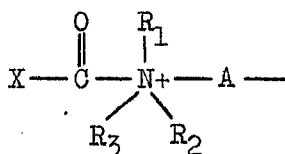
IE



25

donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> son como en I, IA, IB, IC.

II. Amidas

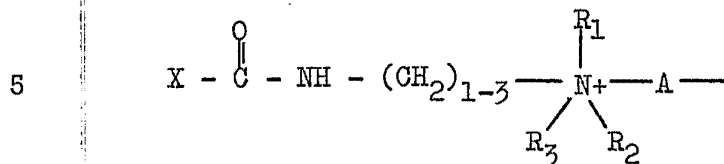


30



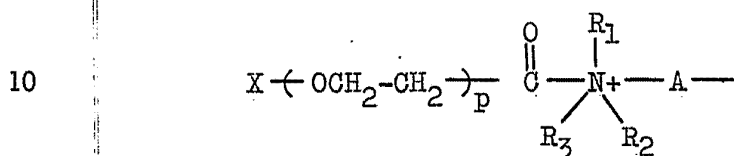
1 X = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> o C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>, donde n = 7 a 17 (impares solamente).


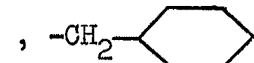
IIA





donde X es como en II

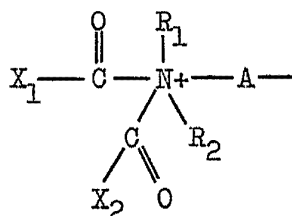
IIB



donde p = 1 a 3 y X = -H, -CH<sub>3</sub>, , -CH<sub>2</sub>-,

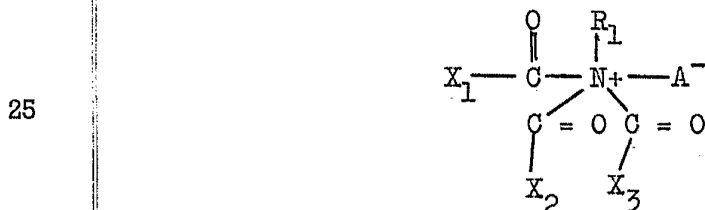
, -CH<sub>2</sub>-

15 IIC

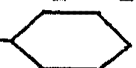



donde X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son como en II, IIA y IIB.

IID



donde X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> son como en II, IIA y IIB.

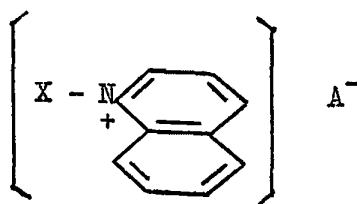
30 En los tipos I y II, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son -H, -OH, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>-, ,





1

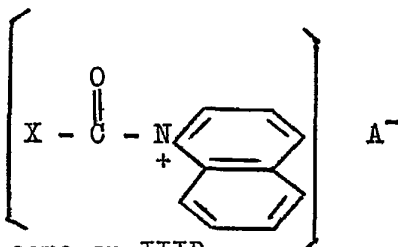
IIIE



donde X y A<sup>-</sup> son como en IIIC.

5

IIIF



donde X y A<sup>-</sup> son como en IIID.

10

Además de los tipos anteriores, hemos encontrado que puede ser ventajoso combinar la necesidad de un agente superficialmente activo con la de ión fosfato (al menos en parte) utilizando agentes tensioactivos del tipo de ésteres fosfóricos. Estos agentes tensioactivos existen en forma de ésteres primarios, secundarios y terciarios - en la misma forma indicada más arriba para el uso de ésteres fosfóricos orgánicos de peso molecular inferior.

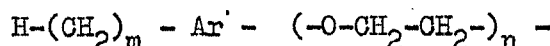
15

R-O-PO (OM) <sub>2</sub>	éster primario
(R-O-) <sub>2</sub> -PO (OM)	éster secundario
(R-O-) <sub>3</sub> -PO	éster terciario

20

En estas fórmulas, M puede ser H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y R es un radical orgánico. Aunque hemos encontrado que son satisfactorios para este fin varios de tales radicales orgánicos, hemos obtenido buenos resultados utilizando agentes en los que R es un alquilarilo poli (oxietilénico) o un alcohol alifático poli (oxietilénico). Estos tipos preferidos son de las dos estructuras generales siguientes:

25



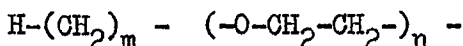
es R tal como se ha definido anteriormente y donde n es de 6 a 20, m es de 8 a 10 y Ar es el grupo fenílico o nafta-

30

323665



1 lénico; y



es R tal como se ha definido anteriormente y donde n es de 6 a 20 y m es de 9 a 13.

5 El disolvente que es parte opcional de la solución formadora de película puede ser cualquiera de dos tipos generales o ambos a la vez. El primer tipo consta de cetonas de estructura general  $CH_3-CO-R$ , donde R es  $CH_3-$ ,  $C_2H_5-$  o  $CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$ . El segundo tipo consta de éteres de etilenglicol y/o ésteres de la siguiente estructura general

10  $R_2 - O - \left( CH_2 - CH_2 - O \right)_n - R_1$ , donde n = 1 ó 2;  $R_1$  es H o una unión éster de los siguientes tipos:  $-CO-CH_3$ ,  $-PO(OH)_2$  o  $-SO_2(OH)$ ;  $R_2$  es H o una unión éter del tipo  $H(CH_2)_m$ , donde m = 1-4. La cantidad total de disolventes combinados

15 presentes debe ser de 4 a 20 onzas por galón (30,0 a 149,8 g/l); preferiblemente de 8 a 12 onzas por galón (60,0 a 89,9 g/l). Son ejemplos de disolventes del tipo mencionado los siguientes:

	<u>Cetonas</u>	
20	Acetona	$CH_3-CO-CH_3$
	Metiletilcetona	$CH_3-CO-C_2H_5$
	Alcohol de diacetona	$CH_3-CO-CH_2-C(OH)-(CH_3)_2$
	<u>Glicoles</u>	
	Etilenglicol	$HO-CH_2-CH_2-OH$
	Metil cellosolve	$CH_3-O-CH_2-CH_2-OH$
25	Etil cellosolve	$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-OH$
	Propil cellosolve	$C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OH$
	Butil cellosolve	$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-OH$
	Metil carbitol	$CH_3-(-O-CH_2-CH_2-)_2-OH$
	Etil carbitol	$C_2H_5-(-O-CH_2-CH_2-)_2-OH$
30	Propil carbitol	$C_3H_7-(-O-CH_2-CH_2-)_2-OH$

323665



1

Glicoles

Butil carbitol  $C_4H_9-(O-CH_2-CH_2)_2-OH$

5

En la tabla anterior, las palabras "Cellosolve" y "Carbitol" son marcas registradas de Union Carbide. Además, hay que considerar los ésteres correspondientes de cada uno de los compuestos anteriores. Como ejemplo típico ésta sería la fórmula de un fosfato de etil cellosolve:

10

$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-PO(OH)_2$ . Debe notarse que en el caso de que el éster del éter glicólico particular utilizado sea el correspondiente éster fosfórico, parte de las necesidades de fosfato de nuestra invención quedan correspondientemente satisfechas.

15

Finalmente, como último ingrediente facultativo, la solución formadora de película puede contener tiocompuestos orgánicos que actúan como inhibidores de la corrosión del hierro en soluciones ácidas. Tales materiales pueden ser necesarios si la solución formadora de película ha de utilizarse para realizar una acción desoxidante prolongada, que conduce a tiempos de inmersión largos de los sustratos ferríferos en el baño. Aunque no son limitativos, hemos encontrado que los siguientes compuestos son útiles en este aspecto:

20

$NaSCN$ ;  $(C_2H_5)-NH-CS-NH-(C_2H_5)$  ;  $(C_2H_5)_2-N-CS-SNa$

25

Estos inhibidores son utilizados generalmente a concentraciones inferiores a 1 onza por galón (7,49 g/l).

30

La solución formadora de película se utiliza generalmente a la temperatura ambiente con objeto de reducir al mínimo el ataque al sustrato ferrífero y también para reducir los gastos de calefacción. No obstante, si se desea, estas soluciones pueden actuar hasta temperaturas de

323665



1 180°F (82,2°C). El tiempo de inmersión a la temperatura am  
biente es generalmente de uno a diez minutos. No obstante,  
ha de entenderse que esta exposición no está limitada por  
5 estos valores, puesto que las circunstancias particulares  
pueden aconsejar tiempos de inmersión que se salgan de es  
tos límites.

Los siguientes Ejemplos representan las realiza--  
ciones preferidas de nuestra invención, pero no se preten  
de que sean inclusivos o limitativos en forma alguna del  
10 alcance mencionado de la invención. Los ejemplos represen  
tan pruebas reales en el laboratorio sobre piezas obteni  
das en instalaciones industriales, representativas de pie  
zas que previamente había sido imposible galvanizar direc  
tamente de forma satisfactoria en electrolitos cianurados  
15 de sales de cinc.

Ejemplo 1

Piezas de hierro maleable que previamente habían  
sido tratadas térmicamente y templadas fueron galvaniza--  
das en bastidor, directamente con baño cianurado de cinc,  
20 utilizando el ciclo siguiente:

1. Limpiar en desincrustador alcalino a la tempe  
ratura ambiente, durante 5 minutos, utilizando corriente  
periódicamente invertida, en ciclo de 5 segundos anódica,  
9 segundos catódica. El baño contiene:

25 NaOH 21 onzas por galón (157,3 g/l)  
Gluconato sódico 11 onzas por galón (82,4 g/l)  
NaCN 16 onzas por galón (119,8 g/l)

2. Lavar con agua fría.

3. Sumergir en la solución formadora de película,  
30 a la temperatura ambiente, durante 2 minutos. El baño con

323665



1 tiene:

Eter glicólico 8 onzas por galón (59,9 g/l)  
PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> 13 onzas por galón (97,4 g/l)  
Nonilfenol poli (oxietilénico) 0,6 onzas por galón (4,5 g/l)  
5 Dietiltiourea 0,3 onzas/galón (2,2 g/l).  
pH (electrométrico) 0,7

4. Lavar con agua. fría.

10 5. Zincar en un baño de cinc brillante apropiado - del tipo cianurado, durante 10 minutos, a 1 voltio.

6. Lavar con agua fría.

7. Inmersión brillante en baño de cromato.

8. Lavar con agua fría.

9. Secar.

15 Las piezas coladas quedan completamente cubiertas con un depósito brillante de cinc de buen aspecto incluso en los entrantes en los que la densidad de corriente es - más baja.

20 Se repitió exactamente el ciclo mencionado, excepto en que se omitieron las etapas 3 y 4. Las piezas resultantes no estaban uniformemente galvanizadas en absoluto - en los entrantes de baja densidad de corriente.

#### Ejemplo 2

25 Piezas coladas de fundición gris que estaban bastante intensamente oxidadas fueron galvanizadas en tambor, directamente en baño cianurado de cinc, utilizando el ciclo siguiente:

30 1. Limpiar en desincrustador alcalino durante 15 - minutos, a la temperatura ambiente, utilizando corriente - periódicamente invertida, en ciclo de 5 segundos anódica,

323665



1 8 segundos catódica.

El baño contiene:

NaOH 26 onzas por galón (194,7 g/l)

Gluconato sódico 6 onzas por galón (44,9 g/l)

5 NaCN 16 onzas por galón (119,8 g/l)

2. Lavar con agua fría.

3. Sumergir en solución formadora de película, a la temperatura ambiente, durante 2 minutos. El baño contiene:

10 Eter glicólico 8 onzas por galón (59,9 g/l)

$PO_4^{-3}$  13 onzas por galón (97,4 g/l)

Nonilfenol poli (oxietilénico) 0,6 onzas por galón (4,5 g/l)

Dietiltiourea 0,3 onzas por galón (3,2 g/l)

15 pH (electrométrico) 0,7

4. Lavar con agua fría.

5. Cincar en tambor en un baño de cinc brillante apropiado del tipo cianurado, durante una hora a 7 voltios.

20 6. Lavar con agua fría.

7. Inmersión brillante en baño de cromato.

8. Lavar con agua fría.

9. Secar con corriente de aire caliente.

25 Las piezas coladas quedan completamente cubiertas incluso en los entrantes de densidad de corriente más baja con un depósito de cinc uniformemente brillante.

### Ejemplo 3

30 Se galvanizaron en tambor, directamente en baño de cinc cianurado, unos pasadores de cierre automático para automóviles carbonitrurados, llenos de incrustaciones



1 y aceite, utilizando el ciclo siguiente:

1. Limpiar en un tambor giratorio con solución alcalina limpiadora extra-fuerte, por remojo, a la concentración de 8 onzas por galón (59,9 g/l), a 175°F (79,4°C), durante 6 minutos, para eliminar el aceite.

5

2. Lavar dos veces con agua fría.

3. Limpiar en un desincrustador alcalino durante 7 minutos, a la temperatura ambiente, utilizando corriente periódicamente invertida, en ciclo de 5 segundos anódica, 8 segundos catódica.

10

El baño contiene:

NaOH 26 onzas por galón (194,7 g/l)

Gluconato sódico 6 onzas por galón (44,9 g/l)

NaCN 16 onzas por galón (119,8 g/l)

15

4. Lavar dos veces con agua fría.

5. Sumergir en la solución formadora de película, a la temperatura ambiente, durante 2 minutos. El baño contiene:

Eter glicólico 16 onzas por galón (119,8 g/l)

20

PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> 26 onzas por galón (194,7 g/l)

Nonilfenol poli (oxietilénico) 0,6 onzas por galón (4,5 g/l)

pH (electrométrico) 0,4

6. Lavar con agua fría.

25

7. Cincar en tambor en un baño de cinc brillante adecuado del tipo ciamurado, durante 40 minutos a 7 voltios.

8. Lavar con agua fría.

9. Inmersión brillante en baño de cromato.

30

10. Lavar con agua fría.



323665 2

1 11. Secar con corriente de aire caliente.

5 Todos los pasadores quedaron completamente cubier-  
tos de forma uniformemente brillante. Cuando se llevó a -  
cabo el mismo ciclo en la forma mencionada, pero omitien-  
do las etapas 5 y 6, las piezas galvanizadas resultantes  
eran perceptiblemente más oscuras y más manchadas de car-  
bón, y los entrantes de densidad de corriente más baja no  
estaban galvanizados.

Ejemplo 4

10 Unos accesorios de hierro colado oxidados se gal-  
vanizaron en bastidor, directamente en baño de cinc cianu-  
rado, utilizando el siguiente ciclo:

15 1. Limpiar en solución alcalina limpiadora extra-  
fuerte, por remojo a una concentración de 8 onzas por gal-  
lón (59,9 g/l), a 175°F (79,4°C), durante 6 minutos, para  
eliminar el aceite.

2. Lavar dos veces con agua fría.

20 3. Sumergir en solución formadora de película, a  
la temperatura ambiente, durante 3 minutos. El baño con-  
tiene:

$PO_4^{-3}$  20 onzas por galón (149,8 g/l)

Cloruro de imidazo-  
linio (sal de amo-  
nio cuaternaria) 1 onza por galón (7,49 g/l)

pH (electrométrico) 0,4

25 4. Lavar con agua fría.

5. Cincar en baño de cinc brillante apropiado del  
tipo cianurado, durante 10 minutos a 1 voltio.

6. Lavar con agua fría.

7. Inmersión brillante en baño de cromato.

30 8. Lavar con agua fría.

323665



1 9. Secar.

5 Aunque hemos presentado y descrito algunas realiza-  
ciones preferidas de nuestra invención, debe entenderse -  
que esta no ha de limitarse a todos los detalles indicados  
sino que es susceptible de modificación y variación dentro  
10 del espíritu de la invención y dentro de los límites de -  
las reivindicaciones. Por ejemplo, el método ha sido venta-  
josamente utilizado en el galvanizado con otros metales, -  
tales como cadmio, cobre, níquel, cromo y galvanizado no -  
electrolítico con níquel.

En resumen la Patente de Invención que se solicita  
recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

15 1. Un procedimiento de preparación para galvanostegia  
de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen  
partículas carboníferas discretas que consiste en aplicar a  
dicho producto de hierro colado una solución acuosa de un  
fosfato soluble y un agente de mojado seleccionado entre el  
20 grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catión-  
nicos, y en depositar electrolíticamente un revestimiento me-  
tálico sobre dicha película previa al galvanizado de forma  
que quede adherido a la misma.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el  
cual el metal electrodepositado es cinc.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el  
cual dicha solución tiene un pH de 0,6 a 0,8 aproximadamen-  
te y se deposita electrolíticamente un revestimiento adhe-  
rente metálico.

30 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el  
cual el metal electrolíticamente depositado es cinc.



323665

1                   5. Un procedimiento de preparación para galvanos-  
tegia de un producto de hierro colado, cuyas superficies  
contienen partículas carboníferas discretas , caracterizado  
porque se aplica una película continua relativamente delga-  
5                   da, conteniendo ión fosfato, que cubre esencialmente una  
superficie de dicho producto y un revestimiento metálico  
firmemente adherido a dicha película de fosfato previa al  
galvanizado.

10                   6. Un procedimiento de preparación para galvanoste-  
gia de un producto de hierro colado cuyas superficies con-  
tienen partículas carboníferas discretas, caracterizado por-  
que se aplica una película continua relativamente delgada, con  
15                   teniendo ión fosfato, que cubre esencialmente una superfi-  
cie de dicho producto y un revestimiento metálico deposita-  
do electrolíticamente firmemente adherido a dicha película  
de fosfato.

20                   7. Un procedimiento de preparación para galvanoste-  
gia de un producto de hierro colado cuyas superficies con-  
tienen partículas carboníferas discretas, caracterizado por-  
que se aplica una película continua delgada, formada por tra-  
tamiento de dicha superficie con una solución acuosa que  
25                   contiene un fosfato y un agente de mojado seleccionado en-  
tre el grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos  
y catiónicos que cubre una superficie de dicho producto y un  
revestimiento metálico firmemente adherido a dicha pelícu-  
la previa al galvanizado.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en  
el cual el metal depositado electrolíticamente es cinc.

30                   9. Un procedimiento según la reivindicación 7, en  
el cual el metal depositado electrolíticamente es cadmio.

323665<sup>80</sup>



1

10. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el metal depositado electrolíticamente es cobre.

5

11. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el metal depositado electrolíticamente es níquel.

10

12. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el metal depositado electrolíticamente es cromo.

15

13. Un procedimiento de preparación para galvanostegia de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen partículas carboníferas discretas caracterizado porque se aplica una película continua delgada, formada por tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa que contiene un fosfato y un agente de mojado seleccionado entre el grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos, que cubre una superficie de dicho producto y un revestimiento de níquel depositado no electrolíticamente, firmemente adherido a dicha película previa el galvanizado.

20

14. Un procedimiento de preparación para galvanostegia de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen partículas carboníferas discretas caracterizado porque se aplica un recubrimiento continuo, previo al galvanizado, que contiene fosfato, formado por tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa que contiene un fosfato en la proporción de unas 2 a 36 partes y un agente de mojado seleccionado entre el grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos, en la proporción de unas 0,15 a 3,0 partes, cubriendo una superficie de dicho producto y un revestimiento metálico firmemente adherido a dicha película previa al galvanizado.

25

30

15. Un procedimiento de preparación para galvanos-

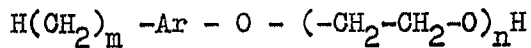
3236650



1 de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen  
partículas carboníferas discretas caracterizado porque se  
aplica un recubrimiento continuo, previo al galvanizado,  
que contiene fosfato, formado por tratamiento de dicha su-  
5 perficie con una solución que contiene un fosfato en la pro-  
porción de unas 2 a 36 partes y un agente de mojado, selec-  
cionado entre el grupo formado por agentes tensioactivos no  
iónicos y catiónicos, en la proporción de unas 0,15 a 3,0  
partes, cubriendo una superficie de dicho producto y un re-  
10 vestimiento metálico depositado electrolíticamente, firmemen-  
te adherido a dicho recubrimiento previo al galvanizado.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15,  
en el cual la película depositada electrolíticamente es cinc.

15 17. Un procedimiento de preparación para galvanoste-  
gia de un producto de hierro colado cuyas superficies con-  
tienen partículas carboníferas discretas caracterizado por-  
que se aplica un recubrimiento continuo, previo al galva-  
nizado, que contiene fosfato, formado por tratamiento de di-  
cha superficie con una solución acuosa que contiene un fos-  
20 fato en la proporción de unas 2 a 36 partes y un agente de  
mojado seleccionado entre el grupo formado por agentes ten-  
sioactivos no iónicos de fórmula general,



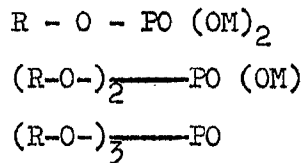
25 donde n es un número entero de 6 a 20 y m es un número en-  
tero de 8 a 12 y Ar es un anillo arflico seleccionado en-  
tre el grupo formado por los grupos fenflico y naftalénico  
en la proporción de unas 0,15 a 3,0 partes.

30 18. Un procedimiento de preparación para galvanos-  
tegia de un producto de hierro colado cuyas superficies con-  
tienen partículas carboníferas discretas, caracterizado por-



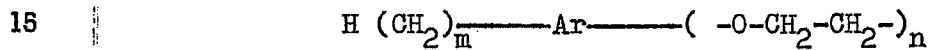
323665

1 que se aplica a dicha superficie un recubrimiento continuo,  
 previo al galvanizado, que contiene fosfato, formado por  
 tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa de  
 un compuesto que contiene fosfato seleccionado entre el gru-  
 5 po formado por



10 donde M es hidrógeno, sodio, potasio o amonio y R es un ra-  
 dical orgánico, y un agente de mojado seleccionado entre el  
 grupo formado por agentes de mojado no iónicos y catiónicos  
 en la proporción de unas 0,15 a 3,0 partes.

19. Un procedimiento según la reivindicación 18, en  
 el cual el radical orgánico R tiene la fórmula



donde n es un número entero de 6 a 20, m es un número ente-  
 ro de 8 a 10 y Ar se selecciona entre el grupo formado por  
 los grupos fenílico y naftalénico.

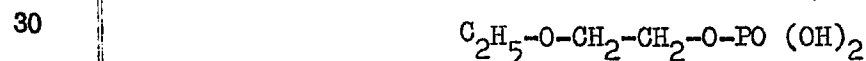
20 20. Un procedimiento según la reivindicación 18, en  
 el cual el radical orgánico R tiene la fórmula



donde n es un número entero de 6 a 20 y m es un número en-  
 tero de 9 a 13.

25 21. Un procedimiento según la reivindicación 18,  
 en el cual el recubrimiento empleado contiene un disolvente  
 seleccionado entre el grupo formado por cetonas y glicoles.

22. Un procedimiento según la reivindicación 18,  
 en el cual el recubrimiento previo al galvanizado contiene  
 un compuesto de fórmula.



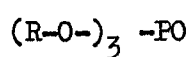


323665 30



1 grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos, cubriendo esencialmente la superficie de dicho producto y un revestimiento metálico firmemente adherido a dicha película previa al galvanizado.

5 27. Un procedimiento de preparación para galvanostegia de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen partículas carboníferas discretas, caracterizado por que se aplica a dicho producto un recubrimiento relativamente continuo, previo al galvanizado, que contiene fosfato formado por tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa de un fosfato de fórmula.



15 donde R es un radical orgánico, y un agente de mojado seleccionado entre el grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos, cubriendo esencialmente la superficie de dicho producto y un revestimiento metálico firmemente adherido a dicha película previa al galvanizado.

20 28. Un procedimiento de preparación para galvanostegia de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen partículas carboníferas discretas, caracterizado por que se aplica a dicho producto un recubrimiento relativamente continuo, formado por tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa con un pH de 0,0 a 3,0 aproximadamente, conteniendo dicha solución un fosfato seleccionado entre el grupo formado por sales de los ortofosfatos, fosfatos monohidrógeno, y fosfatos dihidrógeno y ácido fosfórico y un agente de mojado seleccionado entre el grupo formado por agentes tensioactivos no iónicos y catiónicos, cubriendo esencialmente la superficie de dicho producto y un  
25  
30 revestimiento metálico firmemente adherido a dicha película



323665 30

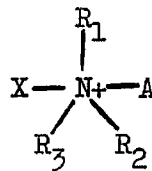
1 cula previa al galvanizado.

29. Un procedimiento según la reivindicación 28 en el cual la solución acuosa empleada tiene un pH de alrededor de 0,6 a 0,8.

5 30. Un procedimiento según la reivindicación 28 en el cual el fosfato es ácido fosfórico.

31 Un procedimiento según la reivindicación 29 en el cual el fosfato es ácido fosfórico.

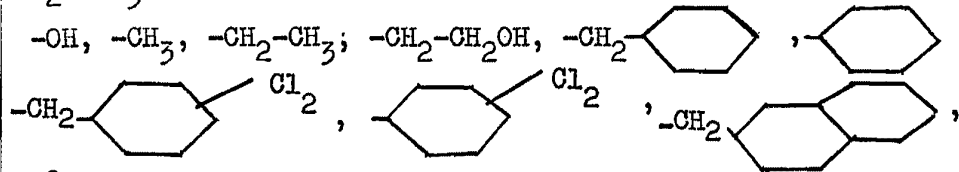
10 32. Un procedimiento de preparación por galvanostegia de un producto de hierro colado cuyas superficies contienen partículas carboníferas discretas caracterizado porque se aplica un recubrimiento previo al galvanizado que contiene fosfato el cual cubre esencialmente la superficie de dicho producto, formado por tratamiento de dicha superficie con una solución acuosa de un fosfato y un agente de mojado catiónico de fórmula,



20

donde X es un grupo alquilo de fórmula  $C_nH_{2n+1}$  y  $C_nH_{2n-1}$ ; donde n es un número par de 8 a 18 átomos de carbono,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  están seleccionados entre el grupo formado por -H,

25



$-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$ ,  $A^-$  está seleccionada entre el grupo formado por  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $Ac^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $HSO_4^-$  y cuando R es  $OH^-$ ,  $A^-$  puede ser también  $OH^-$ , y un revestimiento metálico firmemente adherido a dicho recubrimiento previo al galvanizado.

30

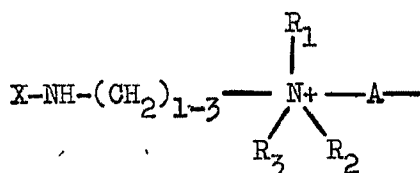


323665<sup>30</sup>

1

33. Un procedimiento de preparaci3n para galvanos-  
 tegia de un producto de hierro colado cuyas superficies  
 contienen part3culas carbon3feras discretas caracterizado  
 porque se aplica un recubrimiento previo al galvanizado que  
 contiene fosfato el cual cubre esencialmente la superficie  
 de dicho producto, formado por tratamiento de dicha super-  
 ficie con una soluci3n acuosa de un agente de mojado cati3n-  
 ico de f3rmula

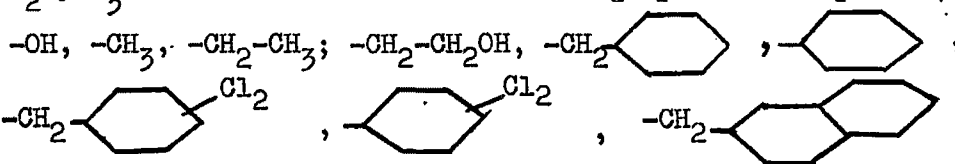
5



10

donde X es un grupo alquilo de f3rmula  $C_nH_{2n+1}$  y  $C_nH_{2n-1}$ ,  
 donde n es un n3mero par de 8 a 18 3tomos de carbono,  $R_1$ ,  
 $R_2$  y  $R_3$  est3n seleccionados entre el grupo formado por -H,

15



20

$\overset{O}{\parallel}C-CH_3$ ,  $A^-$  esta seleccionado entre el grupo formado  
 por  $Cl^-$ ,  $Br^+$ ,  $Ac^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $HSO_4^-$  y cuando R es  $OH^-$ ,  $A^-$   
 puede ser tambi3n  $OH^-$ , y un revestimiento met3lico firmemen-  
 te adherido a dicha pel3cula previa al galvanizado.

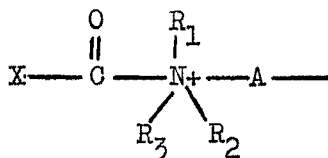
25

34. Un procedimiento de preparaci3n para galvanos-  
 tegia de un producto de hierro colado cuyas superficies con-  
 tienen part3culas carbon3feras discretas caracterizado por-  
 que se aplica un revestimiento delgado, previo al galvani-  
 zado, que contienen fosfato, el cual cubre la superficie  
 de dicho producto, formado por tratamiento de dicha super-  
 ficie con una soluci3n acuosa de un fosfato y un agente de  
 mojado cat3nico de f3rmula,

30





30

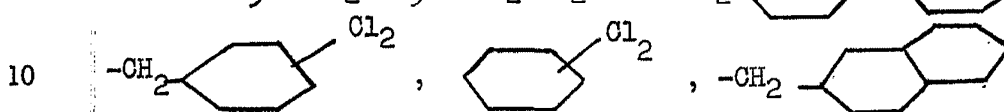


323665

5 donde X es un grupo alquilo de fórmula  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  y  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , donde n es un número impar de 7 a 17 átomos de carbono,  $\text{R}_1$

$\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  están seleccionados entre el grupo formado por -H,

-OH,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2$ -, ,



15  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  $\text{A}^-$  está seleccionado entre el grupo formado por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y cuando R es  $\text{OH}^-$ ,  $\text{A}^-$  puede ser también  $\text{OH}^-$ , y un revestimiento metálico fir-

memente adherido a dicho recubrimiento previo al galvaniza-

do.

35. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION PARA GALVANOSTEGIA DE UN PRODUCTO DE HIERRO COLADO".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y siete páginas mecanografiadas.

25 Madrid, 28 de febrero de 1.966

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

30