

PATENTE DE INVENCION

Dossier nº 230/66.-

324020



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la formación de  
revestimientos protectores sobre una  
superficie que contiene cinc".

==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==

La presente invención se relaciona con un procedi  
miento perfeccionado para recubrir superficies de metal  
y más particularmente se relaciona con un procedimien  
to perfeccionado de revestimiento químico sobre super  
ficies que contienen cinc, a fin de formar sobre estas  
5.

324020  
- 2 -

9 MAR



superficies un revestimiento resistente a la corrosión y fijador de la pintura.

- Hasta ahora se han propuesto numerosas composiciones y numerosos procedimientos para el tratamiento de superficies que contienen cinc, es decir - superficies de cinc y aleaciones constituidas de modo predominante por cinc, a fin de formar un revestimiento químico sobre éstas. En muchas de tales superficies, y particularmente en las que han obtenido el mayor éxito industrial, se ha utilizado el cromo exavalente como principal sustancia de revestimiento. - Con frecuencia, se ha utilizado igualmente en las composiciones de este tipo, al mismo tiempo que el cromo exavalente, iones fluoruros, así como otros diversos aniones o cationes, a fin de dar mas peso al revestimiento y para mejorar la eficacia del mismo. En todos estos procedimientos, se ha intentado proporcionar - una solución de revestimiento que sea relativamente sencilla de preparar y fácil de conservar en un estado que permita un revestimiento eficaz en su utilización. Además, con frecuencia se ha observado la conveniencia de que los modos de revestimiento utilizados sean no solo eficaces para el revestimiento de superficies que contienen cinc, sino igualmente utilizables para tratar diversos tipos de aluminio y de aleaciones de este metal. De esta manera, se puede utilizar eficazmente el mismo modo operatorio y la misma composición en la producción denominada "producción mixta", sin que sea necesario interrumpir el proceso de revestimiento para cambiar de solución cada vez que se desea realizar un revestimiento sobre un metal de tipo diferente. Sin embargo, en su mayor parte los procedimientos según las técnicas anteriores no han conseguido realizar todos estos objetivos.

324020



- 3 -

Por consecuencia, la invención tiene por objetos:

5. Proporcionar un procedimiento perfeccionado de revestimiento de superficies que contienen cinc, cuyo procedimiento deberá ser igualmente eficaz para el revestimiento de otros metales, tales como el aluminio; y

10. Proporcionar un procedimiento perfeccionado de revestimiento de superficies que contienen cinc, según el cual la solución de revestimiento utilizada sea fácilmente preparada y fácil de conservar en estado aceptable para la formación de revestimientos.

15. Otros objetos, ventajas y características de la invención aparecerán a los especialistas en la siguiente descripción.

20. Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento para formar un revestimiento sobre superficies que contienen cinc, según cuyo procedimiento se pone una superficie limpia, que contiene cinc, en contacto con una composición de revestimiento que comprende una solución ácida acuosa, prácticamente exenta de iones de plata, y que contiene iones de cromo exavalente, iones fluoruros y por lo menos un 0,01% de un activador formado por lo menos por un ión elegido entre el tungsteno, molibdeno, vanadio y uranio, calculándose las cantidades de dichos iones en los metales respectivos; se mantiene la solución en contacto con la superficie durante un lapso de tiempo suficiente para formar el revestimiento deseado; se retira la superficie así recubierta del contacto con la solución y, seguidamente, se pone la superficie así recubierta en contacto con una composición de enjuagado que com



prende una solución acuosa conteniendo iones de cromo hexavalente.

- Más específicamente, según el modo de realización de la presente invención, la composición de revestimiento utilizada es una solución ácida acuosa -
5. prácticamente exenta de iones de plata. Se ha observado que no solo los iones de plata no añaden ninguna -
10. propiedad ventajosa a la composición utilizada, sino que en muchos casos son perjudiciales para el funcionamiento y entretenimiento de la solución de revestimiento y de los revestimientos protectores formados. Por consiguiente, es deseable que las soluciones de -
15. revestimiento utilizadas en el procedimiento según la presente invención estén prácticamente exentas de iones de plata. Por "prácticamente exentas" se requiere indicar que las soluciones utilizadas están exentas -
20. por lo menos de las cantidades de iones de plata que son perjudiciales para la solución o para el revestimiento formado. Sin embargo, ello no implica necesariamente la exclusión de cantidades menores de estos iones, no perjudiciales, tales como las cantidades que pueden estar presentes en el agua utilizada para preparar las soluciones acuosas, por ejemplo unas cantidades que representan menos del 0,01% aproximadamente
25. del peso de la solución.

- Las soluciones de revestimiento ácidas acuosas utilizadas en el procedimiento según la presente -
30. invención contienen iones de cromo hexavalente en una cantidad suficiente para obtener el revestimiento de cromo deseado sobre las superficies de cinc que son -
- tratadas con ayuda de aquellas. Es deseable que estas soluciones contengan iones de cromo hexavalente, calcu

324020



-5-

lados en  $\text{CrO}_3$ , en una cantidad que represente del 0,05 al 1% aproximadamente del peso de la solución. Los iones de cromo hexavalente pueden ser añadidos a la solución en numerosas formas adecuadas, por ejemplo en forma de ácido crómico o de una o varias sales, hidrosolubles o dispersables en agua, del ácido crómico.

5. A título de ejemplos de sales utilizables, se citarán las sales de metales alcalinos o de amonio, tales como los cromatos y dicromatos de metales alcalinos o de amonio, así como mezclas de éstos, tanto entre sí como con el ácido crómico.

10.

El ion fluoruro está presente en la composición en una cantidad suficiente para provocar el ataque de la superficie que contiene cinc, que debe recubrirse, y para realizar la formación del revestimiento resultante de aquella sobre tal superficie. Es deseable que el ion fluoruro esté presente en una cantidad que represente del 0,05 al 2,7% aproximadamente del peso de la solución. Al igual que los iones de cromo hexavalente, los iones fluoruros pueden ser añadidos a la composición bajo numerosas formas apropiadas, incluyendo la forma de diversos compuestos que contengan fluor susceptibles de ionizarse en las soluciones ácidas acuosas para proporcionar iones fluoruros. A título de ejemplos de los compuestos que contienen fluor y que son utilizables, se citarán el ácido fluorhídrico, el ácido fluosilícico, el ácido fluobórico, así como las diversas sales, hidrosolubles o dispersables en agua, de estos ácidos, tales como las sales de metales alcalinos y de amonio.

15.

20.

25.

30. Como se indica anteriormente, la composición de revestimiento utilizada según la presente invención



- comprende por lo menos un 0,01% en peso de la solución de un activador formado por lo menos por un ion elegido entre tungsteno, molibdeno, vanadio y uranio. Cuando existe la presencia de mas de uno de
5. estos iones en la composición, se ha observado la conveniencia de que uno por lo menos de los iones utilizados esté presente en una cantidad que represente por lo menos un 0,005% del peso de la solución de revestimiento.
10. Se ha comprobado igualmente la conveniencia, en ciertos casos, de incluir iones de arsénico en la composición del activador, al mismo tiempo que uno o varios de los iones elegidos entre los indicados. Cuando se procede así, se considera a los iones
15. de arsénico como similares a los otros iones, en el sentido de que la composición del activador está siempre en la proporción del 0,01% por lo menos, en peso, y en el de que uno por lo menos de los iones está presente en la composición del activador en una proporción del 0,005% en peso.
20. Aunque se haya observado que la cantidad máxima de estos iones en la composición sea crítica, dando resultados satisfactorios unas cantidades que lleguen hasta la solubilidad máxima de los iones en la solución, se ha observado que la utilización de
25. cantidades de estos iones sensiblemente superiores al 0,4% aproximadamente del peso, de la solución, no aporta mejoras suplementarias apreciables en los pesos de los revestimientos ni en las eficacias de los mismos. Por consiguiente, se ha comprobado la
30. conveniencia de que la composición del activador utilizada contenga por lo menos un ion elegido entre tungsteno, molibdeno, vanadio y uranio y que esta composición esté presente en la solución de revesti-



- mienta en una cantidad del 0,01 al 0,4% aproximadamente, respecto al peso de la solución. Estos iones, así como los iones de arsénico, utilizados en caso necesario, pueden añadirse a la solución en forma de diversos compuestos que son ionizables en la solución de revestimiento, por ejemplo en forma de ácido tungstico, de ácido molibdico, de ácido vanádico, de ácido uránico o de ácido arsénico, así como en forma de diversas sales, hidrosolubles o dispersables en el agua, de estos ácidos, susceptibles proporcionar el ión metálico deseado cuando son oxidados en la solución por el ácido crómico o de sus sales. A título de ejemplos de tales sales utilizables, se citarán las sales de metales alcalinos o de amonio del ácido tungstico, molibdico, vanádico, uránico o arsénico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Además, cuando las composiciones utilizadas según la presente invención contienen fluoruro de hidrógeno como fuente de los iones fluoruros, puede ser igualmente deseable incluir en la composición ciertas cantidad de un ácido tampón, tal como el ácido bórico o ácido silícico, para servir de tampón para los iones fluoruros. Cuando estos ácidos están comprendidos en la solución de revestimiento, se hallan típicamente presentes en cantidad comprendidas entre el 0,1% aproximadamente, respecto al peso de la solución, y la solubilidad máxima del ácido en la solución. Sin embargo, es deseable que estos ácidos estén presentes en la composición en cantidades que representen del 0,1 al 0,2% aproximadamente del peso de la solución de revestimiento.
- 20.
- 25.
- 30.

Aparte de los constitutivos anteriormente mencionados, se ha comprobado igualmente la convenien



cia, en muchos casos, de incluir aluminio en la composición según la invención, preferentemente en forma de ión complejo fluoruro de aluminio. Es deseable que el aluminio esté presente en una cantidad que represente del 0,01 al 1% aproximadamente del peso de la solución de revestimiento, si bien pueden utilizarse cantidades que pueden alcanzar la solubilidad máxima del compuesto de aluminio añadido. El ión complejo fluoruro de aluminio preferido se expresa bajo la forma  $Al(F)_x$  puesto que, cuando se utiliza está presente en la solución operatoria en forma de equilibrio de iones  $Al(F)_x$  que puede contener de 1 a 6 átomos de fluor por átomo de aluminio. En las soluciones según la presente invención, este equilibrio ha demostrado ser por término medio aproximadamente equivalente al ión  $AlF_3$ . Por consecuencia, por la expresión  $Al(F)_x$ , tal como se utiliza aquí, se entiende representado todo ion fluoruro de aluminio y las cantidades de éste se refieren a una cantidad de un tal ion equivalente al ion  $AlF_3$ . Este ión complejo de fluoruro de aluminio, cuando se utiliza, puede incorporarse en la composición según la invención como tal, o bien se puede formar en la composición en forma de un complejo obtenido a partir de iones aluminio y fluor libres. En este último caso, el fluor puede estar presente en forma de ácido fluorhídrico, ácido fluobórico ácido fluosilícico, etc. Cuando se añade el ión complejo de fluoruro de aluminio como tal, puede prepararse disolviendo óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) en agua y ácido fluorhídrico, en proporciones adecuadas, a fin de obtener el número de partes de  $AlF_3$  requeridas para la composición.

Las composiciones particularmente preferidas

324020

- 9 -



a utilizar en el procedimiento según la presente -  
invención responde a la siguiente composición:

	<u>Constitutivo de la solución</u>	<u>% de concentra- ción en peso</u>
5.	Iones cromo hexavalente (calcu- lados en forma de $\text{CrO}_3$ )	De 0,1 a 0,5
	Iones fluoruros	De 0,05 a 1,6
	Composición del activador	De 0,03 a 0,1
	Acido tampón	De 0, a 0,2
10.	Complejo $\text{Al}(\text{F})_x$	De 0, a 1,9

En la puesta en práctica del procedimiento -  
según la presente invención, las soluciones acuo -  
sas de revestimiento, tal como se describan anterior  
mente, son aplicadas sobre una superficie de cinc lim  
piada. Por "superficie de cinc limpiada" se entien  
de una superficie que contiene cinc y que está -  
prácticamente exenta de materias extrañas, tales co  
mo aceite, grasa, suciedad, etc. Puede efectuarse -  
la limpieza de la superficie de cinc poniéndola en -  
contacto con diversas soluciones de limpieza alcali  
nas, tales como soluciones acuosas que contengan hi  
dróxidos de metales alcalinos, carbonatos de meta  
les alcalinos, fosfatos de tales metales, silicatos  
de los mismos metales, etc. A título de ejemplos -  
de fosfatos de metales alcalinos utilizables en -  
la solución de limpieza alcalina se citarán los -  
fosfatos de metales trialcalinos, los pirofosfatos  
de metales tetraalcalinos, los tripolifosfatos de -  
metales alcalinos, etc. Se entiende por "metal alcal  
lino" el litio, sodio, potasio, cesio y rubidio.  
Sin embargo, el metal alcalino preferido es el so  
dio y se hará referencia esencialmente aquí a los-



compuestos de sodio. No obstante, no es preciso considerar ésto como limitativo de los compuestos de metales alcalinos utilizables, puesto que otros compuestos de metales alcalinos, y particularmente compuestos de potasio, se han mostrado apropiados para su utilización en el procedimiento según la presente invención.

Se ha observado que estas soluciones alcalinas, además de limpiar las superficies de cinc, tienen igualmente un efecto activador sobre la superficie, - lo que tiene por resultado la obtención de un revestimiento mejorado que fija la pintura después de la aplicación ulterior de la composición de revestimiento. En consecuencia, aunque pueden utilizarse diversas sustancias alcalinas en la composición de la solución acuosa, por ejemplo los hidróxidos y/o carbonatos de sodio y potasio, el fosfato trisódico, tripotásico, etc., las soluciones alcalinas preferidas, desde el punto de vista de la activación de la superficie de cinc, son las soluciones que contienen un metasilicato de metal alcalino, tal como el metasilicato de sodio. A título de ejemplos de soluciones alcalinas típicas utilizables, se citarán las que contienen la sustancia alcalina en una cantidad de 4 a 28 g por litro aproximadamente y tienen un pH comprendido entre 9,5 y 13,5 aproximadamente. Una composición particularmente deseable para limpiar y activar la superficie de cinc, es una composición que responde a la formulación siguiente: 50% en peso de metasilicato sódico y 50% en peso de fosfato trisódico. Se obtiene esta composición seca en forma de solución acuosa de limpieza mezclándola con agua, en cantidades situadas dentro de los límites antes mencionados.

Pueden utilizarse diversos modos operatorios -

324020

- 11 -



- para aplicar la solución acuosa alcalina sobre la superficie de cinc a tratar, por ejemplo del tipo de inmersión, inundación, pulverización, etc., siendo en general preferibles los modos operatorios del tipo de pulverización. De manera deseable, en el momento de la aplicación sobre la superficie de cinc, la solución alcalina se encuentra a una temperatura elevada, siendo típicas unas temperaturas comprendidas entre 45 y 90°C aproximadamente, y preferibles las comprendidas entre 65 y 80°C aproximadamente. La solución alcalina caliente se mantiene en contacto con la superficie a tratar durante un lapso de tiempo suficiente para realizar la limpieza y la activación deseada de la superficie de cinc. En general, son típicos unos tiempos de contacto que pueden llegar hasta 2 minutos, preferiblemente de 10 segundos a 1 minuto aproximadamente. Después de la limpieza, puede enjuagarse la superficie con agua, preferentemente con ayuda de una pulverización de agua caliente, encontrándose el agua a una temperatura comprendida entre 50 y 80°C aproximadamente.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Una vez limpiada y enjuagada la superficie de cinc, puede aplicarse la solución de revestimiento como se describe anteriormente, utilizando diversos modos de revestimiento, por ejemplo por inmersión, con brocha, por pulverización, inundación, con rodillo, etc. Además, pueden aplicarse las soluciones de revestimiento, sobre las superficies que contienen cinc atomizado la solución sobre la superficie en estado calentado, según el modo operatorio descrito en la solicitud de patente estadounidense número 728.095, depositada el 14 de abril de 1958. En general, este modo de aplicación por atomización comprende la etapa con
- 25.
  - 30.



- sistente en efectuar un calentamiento preliminar de la superficie de cinc o de aleación de este metal a una temperatura superior a 65°C aproximadamente y atomizar sobre la superficie calentada una cantidad de la solución de revestimiento suficiente para formar el revestimiento deseado, pero insuficiente para que las gotitas de la solución de revestimiento atomizadas entren en coalescencia o se reagrupen en charcos en la superficie. El revestimiento sobre la superficie de cinc es resultado de la evaporación o volatilización prácticamente instantánea del líquido a partir de la solución, de manera que cada gotita atomizada en forma de partícula, considerada individualmente permanece en el lugar de su contacto inicial con la superficie tratada.
- 5.
- 10.
- 15.

- Aunque el procedimiento de revestimiento según la presente invención pueda ponerse en práctica de manera útil y con buena eficacia dentro de grandes gamas de temperaturas y de acideces de la solución, se ha observado que puede mejorarse la velocidad de revestimiento e incrementar la eficacia del mismo eligiendo y controlando simultáneamente el grado de acidez de la solución, así como la temperatura de aplicación. En lo que respecta a la temperatura, se ha observado que a medida que se eleva la temperatura de la solución operatoria a partir de la temperatura ambiente, es decir de 20°C aproximadamente, hasta una temperatura de 50°C, la velocidad de revestimiento aumenta rápidamente, y que en ciertos casos es posible obtener un aumento de la velocidad de revestimiento de dos a 5 veces la obtenida a temperatura ambiente. Cuando las temperaturas de la solución están comprendidas entre -
- 20.
- 25:
- 30.

324029



- 50 y 70°C aproximadamente, se ha observado que la ve  
locidadade revestimiento aumenta mas lentamente y -  
que en ciertos casos es prácticamente uniforme en toda esta gama de temperaturas. Por consiguiente, es-  
5. preferible, en el procedimiento de revestimiento se  
gun la presente invencion, utilizar las soluciones -  
a temperaturas comprendidas entre 50 y 70°C aproximadamente. Pueden utilizares temperaturas superiores -  
a 70°C, por ejemplo de 80°C ó incluso temperaturas -  
10. que alcancen el punto de ebullicion de la solucion, pero  
con ello no se obtiene ninguna ventaja particular  
de el punto de vista del aumento de las velocidade  
dade revestimiento.

- En lo que respecta al pH de las soluciones  
15. operatorias segun la presente invencion, se ha observado  
que aquel, como las temperaturas, afecta a la  
velocidade revestimiento y a la eficacia de revestimiento  
20. de la solucion aplicada sobre la superfi---  
cie que contiene cino. Por consiguiente, es deseable  
que la solucion de revestimiento tenga un pH comprendido  
25. entre 1,3 y 3,2 aproximadamente, y con preferencia  
entre 1,7 y 2,2 aproximadamente. Esta gama de pH  
se refiere a las medidas realizadas con ayuda de un  
medidor de pH eléctrico utilizando un electrodo de-  
30. vidrio y un electrodo de calomelano, sumergiendo  
los electrodos en porciones frescas de la solucion opera  
toria y anotando los valores indicados.

- Aparte de las características de PH, es igual  
30. mente deseable que la solucion operatoria tenga  
una  
concentracion comprendida entre 2 y 30 puntos  
aproximadamente y que una vez que se ha establecido  
la concentracion dentro de estos limites, se  
mantenga a ±0,5 puntos.



to del valor establecido. La concentración en puntos de la solución operatoria se mide como sigue:

- A una muestra de 10 c.c. de la solución operatoria se añaden 25 c.c. de ácido sulfúrico al 50% y
5. 2 gotas de complejo ferroso de orto-fenantrolina - (ferrocina) como indicador. Seguidamente se titula esta solución mediante el sulfato ferroso 0,1N en el ácido sulfúrico diluido hasta que la solución pase de una coloración azul a una parda-rojiza. Los puntos
10. de concentración de la solución operatoria son el número de c.c. de la solución de titulación 0,1N utilizada. Se advertirá que, aunque sea deseable utilizar la solución operatoria según la presente invención a una concentración comprendida entre 4 y 30 puntos
15. aproximadamente, la utilización de la solución en concentraciones, en puntos, tanto superiores como inferiores, no solo es posible sino que en ciertos casos es preferible.

- Después de la aplicación de la solución de
20. revestimiento sobre las superficies que contienen cinc a tratar, las superficies así dotadas de un revestimiento son seguidamente enjuagadas, deseablemente, con agua. Para el enjuagado con agua, pueden utilizarse modos operatorios del tipo de pulverización o inmersión- siendo típicos unos tiempos de enjuagado de 3 a 5 segundos aproximadamente.
- 25.

- Seguidamente la superficie que contiene cinc se pone en contacto con una composición de enjuagado, cuya composición está constituida por una solución acuosa que contiene iones de cromo exavalente. Esta composición de enjuagado es una solución acuosa que contiene una fuente de cromo exavalente, calculado como
- 30.

324020



- $\text{CrO}_3$ , en una cantidad que represente del 0,03 al 0,8% aproximadamente del peso de esta solución y preferentemente del 0,07 al 0,3% aproximadamente de dicho peso. Para componer esta solución, pueden utilizarse diversas fuentes, hidrosolubles o dispersables en agua, de cromo exavalente, a condición de que los aniones y cationes introducidos con el cromo exavalente no ejerzan ningún efecto nocivo sobre la propia solución o sobre las superficies de cinc dotadas de un revestimiento, que son tratadas. A título de ejemplo de sustancias que contienen cromo exavalente y que son utilizables, se citarán el ácido crómico, los cromatos de metales alcalinos y de amonio, los dicromatos de metales alcalinos y de amonio, los dicromatos de metales pesados, tales como los dicromatos de Zn, Ca, Cr,  $\text{Fe}^{+3}$ , Mg y Al, etc. Esta composición de enjuagado puede aplicarse sobre la superficie de cinc provista de revestimiento con ayuda de diversos dispositivos, por ejemplo con rodillos, por inmersión, inundación, pulverización, etc., siendo preferibles los modos operatorios del tipo de pulverización. Además, si se desea, después de la aplicación de la solución de cromo exavalente sobre la superficie, puede retirarse el exceso de esta solución de la superficie, preferentemente mediante enjuagado o con rascador. En general, es preferible que la solución acuosa que contiene cromo exavalente se mantenga a una temperatura elevada mientras está en contacto con la superficie de cinc a tratar. Son típicas unas temperaturas de 35 a 60°C aproximadamente y unos tiempos de contacto que pueden alcanzar los 60 segundos aproximadamente. Después de haber puesto la superficie que contiene cinc y que está provista de revestimiento en contacto con la composición de enjuagado, y de haber retirado el exceso de líquido de
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



la superficie mediante enjugado o con rascador, puede secarse la superficie típicamente a unas temperaturas del 100 a 125°C aproximadamente y con unos tiempos que pueden alcanzar 5 minutos aproximadamente.

5. Los revestimientos así obtenidos sobre las superficies de cinc son ligeramente coloreados y tienen un aspecto que varía entre el irisado y el oro claro, el amarillo y el pardo. Las modificaciones de coloración en el revestimiento obtenido pueden servir de guía general para los pesos de revestimiento obtenidos, siendo los colores tanto mas acentuados cuanto mas elevados sean los pesos de los revestimientos, y resultando los colores mas claros de los pesos de revestimiento mas débiles.
- 10.
15. Cuando se compone la solución operatoria de revestimiento a utilizar según la presente invención, se mezcla una composición inicial, que contiene los constitutivos deseados en la solución operatoria, con agua en cantidades adecuadas para obtener concentraciones de los constitutivos situadas dentro de los límites antes mencionados. Normalmente, aparte de los constitutivos anteriormente indicados, la composición inicial puede contener igualmente un ácido mineral tal como el ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc., a fin de realizar la acidez o el pH deseados. Unas composiciones iniciales apropiadas son las que responden a las siguientes formulaciones:
- 20.
- 25.

	<u>Constitutivo</u>	<u>Partes en peso</u>
	CrO <sub>3</sub>	De 15 a 20
30.	HF	de 4 a 7
	Acido mineral, por ejemplo ácido nítrico	de 1 a 5
	Composición del activador	de 2 a 5
	Acido tampón	de 0 a 2
	Complejo Al(F) <sub>x</sub>	de 0 a 2

324020



+ 17 -

5. Se comprenderá que se trata de una composición inicial contenida en un solo envase, si se compara con la composición según las técnicas anteriores para la cual era preciso con frecuencia envasar separadamente algunos de los constitutivos iniciales.

10. En la puesta en práctica del procedimiento según la presente invención, los constitutivos de la solución operatoria de revestimiento resultan agotados. Por consiguiente, para mantener estos constitutivos en la solución operatoria dentro de los preferidos límites antes mencionados, es deseable, para poder operar de modo continuo, reponer periódicamente dicha solución. Una de las ventajas de la composición según la presente invención consiste en que, de igual modo que para componer la solución operatoria, puede efectuarse esta reposición con ayuda de una sustancia de reposición contenida en un solo envase, en oposición a muchas de las composiciones según las técnicas anteriores, para las que es necesario añadir separadamente los constitutivos durante la reposición. Como para la composición inicial, además del fluoruro de cromo exavalente, y el activador utilizados como constitutivos, puede ser igualmente deseable incluir en la sustancia de reposición un ácido mineral tal como el ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc., a fin de mantener la acidez o el pH de la solución operatoria dentro de los límites deseados, tales como anteriormente se indica. Además, cuando se añaden los constitutivos fluorados en forma de fluoruro de hidrógeno mas bien que en forma de ácido fluosilícico o de ácido fluobórico, puede ser igualmente deseable incluir en la sustancia de reposición cierta cantidad de ácido bórico o de ácido silícico para servir de tampón para los iones fluoruros.

15.

20.

25.

30.



Una sustancia de reposición en un solo envase, utilizable para entrenar la solución operatoria de la presente invención en condiciones óptimas de formación de un revestimiento, puede contener los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas:

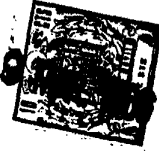
	<u>Constitutivos</u>	<u>Partes, en peso</u>
	Cromo exavalente (calculado como $\text{CrO}_3$ )	de 15 a 20
	HF	de 1 a 5
	Acido mineral	de 2,0 a 20
10.	Composición activadora	de 2 a 10
	Acido bórico	de 0 a 2
	Complejo $\text{Al}(\text{F})_x$	de 0 a 5

Una sustancia de reposición preferida, particularmente interesante para utilizar en funcionamiento continuo en cadena de trabajo, es una sustancia que contiene los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas:

	<u>Constitutivos</u>	<u>Partes, en peso</u>
	$\text{CrO}_3$	de 18 a 20
20.	HF	de 1 a 3
	$\text{NO}_3\text{H}$	de 10 a 20
	Tungstato de sodio	de 4 a 6
	Acido bórico	de 0 a 2
	Complejo $\text{Al}(\text{F})_x$	de 0 a 5

25. Una sustancia de reposición preferida, particularmente utilizable para operaciones de producción según las cuales las piezas a recubrir son desplazadas en una instalación de pulverización sobre un transportador de monorail, es una sustancia que tiene los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas:

	<u>Constitutivos</u>	<u>Partes, en peso</u>
30.	$\text{CrO}_3$	de 15 a 17



	HF	de 2 a 4
	$\text{NO}_3\text{H}$	de 8 a 16
	tungstato de sodio	de 4 a 10
	Complejo $\text{Al}(\text{F})_x$	de 0 a 5
5.	Acido bórico	de 0 a 2

10. En ciertos casos, se ha observado la conveniencia de poner en práctica las soluciones según la presente invención en asociación con instalaciones cambiadoras de cationes. De esta manera, puede disminuirse la cantidad de ácido mineral en la composición e igualmente el consumo de iones fluoruros.

15. Se ha observado igualmente que en bastantes casos la utilización de una composición activadora constituida por lo menos por dos iones elegidos entre el tungsteno, molibdano, arsénico, vanadio y uranio en una cantidad que represente por los menos un 0,01% del peso de la solución de revestimiento y en la que uno por lo menos de los iones elegidos se encuentre presente en una cantidad que represente por lo menos un 0,005% del peso de la solución de revestimiento, representando la suma de las cantidades de los iones elegidos restantes por lo menos un 0,005% del peso de la composición de revestimiento, permite obtener una activación sinérgica, y que se mantienen constantemente unos valores elevados de velocidad de revestimiento y de eficacias de revestimiento en el curso de la utilización de tales soluciones. Por consiguiente, en ciertos casos, puede ser deseable utilizar tal composición activadora combinada, en lugar de la instalación cambiadora de cationes.

30. Los siguientes ejemplos específicos se ofrecen a título de ilustración de la presente invención. En tales ejemplos, salvo indicación en contrario, las tempera-



turas son en grados centígrados y las cantidades en porcentajes en peso.

- En los siguientes ejemplos 1 a 14, son limpiados unos paneles de acero galvanizado por templado en caliente mediante inmersión durante 15 a 20 segundos en una solución de limpieza alcalina acuosa que contiene aproximadamente 15 g por litro de una mezcla 50-50 de metasilicato sódico y de fosfato trisódico. La solución de limpieza está a una temperatura de 70°C aproximadamente. Luego se enjuagan los paneles limpiados, con ayuda de una pulverización de agua caliente a 65°C aproximadamente. Luego se pulverizan los paneles con ayuda de las soluciones de limpieza mas adelante indicadas. Estas soluciones se componen mezclando los constitutivos, en las cantidades indicadas, con suficiente agua para formar aproximadamente 6 litros de solución. Se añade el  $\text{CrO}_3$  en forma de ácido crómico, el fluoruro en forma de ácido fluobórico, salvo en el ejemplo 6, en el que se añade en forma de ácido fluorhídrico, se añade el  $\text{NO}_3$  en forma de ácido nítrico y el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{MoO}_3$  se añaden respectivamente en forma de tungstato sódico y de molibdato sódico. Las soluciones de revestimiento están a una concentración de 11 puntos aproximadamente, a una temperatura aproximada a 60°C y el tiempo de pulverización es de 15 segundos aproximadamente. Luego, los paneles dotados de revestimiento son enjuagados con ayuda de una segunda pulverización de agua caliente y seguidamente son pulverizados con ayuda de una solución acuosa de enjuagado que contiene aproximadamente un 0,1% en peso de  $\text{CrO}_3$ . La solución de enjuagado está a una temperatura de 50°C aproximadamente y el tiempo de contacto es de 15 segundos aproximadamente. El exceso de líquido se retira de los paneles con el
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

324020

39



- raspador y se secan aquellos durante 2 minutos a 110°C. Luego se pintan varios paneles de cada ejemplo con ayuda de una pintura vinílica blanca y se someten a los ensayos normalizados de pulverización salada al 5%, de exposición a una humedad del 100%, ensayo de la lámina de cuchillo para verificar la adherencia, y de deformación física. En cada caso, se obtienen anotaciones elevadas, que indican la formación de un excelente revestimiento protector que fija la pintura sobre los paneles, por debajo de la primera. Además, todos los paneles son pesados antes de la limpieza y después del secado. En todos los casos, la pérdida de peso de estos paneles es inferior a 1,61 mg/dm<sup>2</sup>, en tanto que unos paneles de referencia tratados con las mismas soluciones de revestimiento, pero sin contener los activadores, presentan todos ellos una pérdida de peso por lo menos un 50% mayor. En lo que respecta a la pérdida de peso, se trata de una medida de la eficacia del procedimiento de revestimiento; cuanto mas excasa es la pérdida de peso, mas elevada es la cantidad de revestimiento aplicado y mas eficaz el procedimiento de revestimiento. La diferencia de pérdida de peso entre los paneles de referencia y los paneles tratados con ayuda de las composiciones activadas, no representa necesariamente el peso del revestimiento aplicado. No es fácil medir de manera efectiva el peso del revestimiento, puesto que no existe ningún medio satisfactorio para separar el revestimiento de los paneles de cinc que aquel recubre.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



Ejemplos Constitutivos en % en peso respecto a la solución de revestimiento.

		CrO <sub>3</sub>	F	NO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	pH
	1	0,33	0,14	0,08	0,05	0,05	---	1,4
5.	2	0,10	0,14	0,08	0,05	0,05	---	1,4
	3	1,00	0,14	0,08	0,05	0,05	---	1,4
	4	0,05	0,14	0,08	0,05	0,05	---	1,4
	5	0,33	0,05	0,08	0,05	0,05	---	1,6
	6	0,33	2,7	0,08	0,05	0,05	0,10	1,3
10.	7	0,33	0,60	2,16	0,05	---	---	1,6
	8	0,33	0,69	2,65	---	0,05	---	1,5
	9	0,33	0,60	0,13	0,005	0,005	---	1,6
	10	0,33	0,69	0,18	0,40	---	---	1,5
	11	0,33	0,14	2,85	0,05	0,05	---	1,3
15.	12	0,33	0,14	0,09	0,05	0,05	---	3,2
	13	0,33	0,14	0,08	0,05	0,03	---	1,7
	14	0,33	0,14	0,08	0,05	0,03	---	2,2

EJEMPLO 15

20. Se procede como se describe en los ejemplos precedentes, con la excepción de que se utiliza una solución de revestimiento que ha experimentado un envejecimiento - de 72 horas aproximadamente. Esta solución, en una concentración de 11 puntos aproximadamente, tiene un pH de 1,58. La solución se prepara, en una cantidad de 6 litros, como

25. en los ejemplos procedentes y contiene los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas:

	<u>Constitutivos</u>	<u>% en peso, respecto a la solución de revestimiento</u>
	CrO <sub>3</sub>	0,38
	Zn <sup>+2</sup>	0,39
30.	Cr <sup>+3</sup>	0,29
	Al <sup>+3</sup>	0,19

324020



- 23 -

$\text{NO}_3^-$  1,76  
 $\text{F}^-$  0,55

- Se añaden el  $\text{Zn}^{+2}$  y el  $\text{Cr}^{+3}$  en forma de los nitratos - respectivos y se añade el  $\text{Al}^{+3}$  en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . A esta solución se añade seguidamente un 0,08% de HF y -
5. se tratan unos paneles galvanizados por temple en caliente, como en los ejemplos precedentes, utilizando esta solución como solución de revestimiento. Las pérdidas de peso obtenidas son de 1,82 mg/dm<sup>2</sup>. Seguidamente se -
10. se añaden 3gr de arseniato sódico y 6 gr de tungstato sódico y se tratan otros paneles. La pérdida de peso de estos paneles es aproximadamente de 1,15 mg/dm<sup>2</sup>. Cuando se añaden 3 gr mas de arseniato sódico a la solución, -
15. los paneles tratados presentan una pérdida de peso de 0,69 mg/dm<sup>2</sup> aproximadamente.

#### EJEMPLO 16

- Se procede como el ejemplo 15, con la excepción de que se añade uranato y tungstato sódico en lugar de - arseniato y de tungstato. Procediendo así, los aceleradores añadidos, así como los resultados obtenidos, son
20. los siguientes:

	<u>Acelerador añadido</u>	<u>Pérdidas en mg/dm<sup>2</sup></u>
	Ninguno	2,56
	2 gr de uranato sódico	2,03
25.	1 gr de uranato sódico	2,01
	1 gr de uranato sódico	1,90
	1 gr de uranato sódico	1,83
	6 gr de tungstato sódico	1,55
	1 gr de uranato sódico	1,43

30.

#### EJEMPLO 17

Se procede como en el ejemplo 15, con la excepción de añadirse como acelerador vanadato sódico. Las -



cantidades añadidas, así como los resultados obtenidos, son los siguientes:

	<u>Acelerador añadido</u>	<u>Pérdidas, en mg/dm<sup>2</sup></u>
	Ninguno	2,36
5.	1 gr de vanadato sódico	1,68
	2 gr de vanadato sódico	0,72
	1 gr de vanadato sódico	0,68
	1 gr de vanadato sódico	0,43
	1 gr de vanadato sódico	0,41

10. Se advertirá que las soluciones utilizadas en los 3 ejemplos que anteceden están compuestas con cinc y  $\text{Cr}^{+3}$  como sustitutivos a fin de imitar una solución antigua utilizada a la vez sobre aluminio y sobre materiales galvanizados, es decir en "producción mixta". Según los resultados obtenidos, puede verse, comparándolos con los ejemplos 1 a 14, que las soluciones según la presente invención son tan buenas en estado fresco como envejecido y que su utilización en producción mixta sobre aluminio y cinc no ejerce ningún efecto nocivo sobre la solución.

20. EJEMPLO 18

Se prepara una solución de revestimiento como en los ejemplos precedentes, cuya solución contiene los siguientes constitutivos en las cantidades indicadas:

	<u>Constitutivos</u>	<u>% en peso respecto a la solución de revestimiento</u>
25.	$\text{CrO}_3$	0,25
	$\text{Zn}^{+2}$	1,35
	$\text{Cr}^{+3}$	0,44
	$\text{Al}^{+3}$	0,07
	$\text{NO}_3^-$	2,85
30.	$\text{F}^-$	0,77
	$\text{WO}_3$	0,06
	$\text{MoO}_3$	0,04



- El pH de esta solución es de 2,0. Se recubre con esta solución, como en los ejemplos precedentes, metal galvanizado mediante temple en caliente. El revestimiento obtenido es una base muy buena para pintura y cuando se pinta proporciona una excelente resistencia a la corrosión. En el revestimiento del material galvanizado con ayuda de la solución anterior, la solución de revestimiento es periódicamente repuesta, a medida de las necesidades, a fin de mantener las cantidades deseadas de los diversos constitutivos, teniendo la sustancia de reposición la siguiente composición:

	<u>Constitutivos</u>	<u>% en peso</u>
	CrO <sub>3</sub>	4,80
	HF	0,40
15.	NO <sub>3</sub> H	2,10
	Tungstato sódico	0,44
	Molibdato sódico	0,38
	Complejo de AlF <sub>3</sub>	1,20
	Agua	El resto

20. Naturalmente, la invención no se limita a los modos de realización descritos, que solo han sido ofrecidos a título de ejemplos.

N O T A

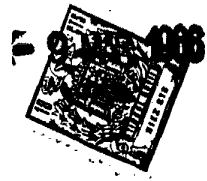
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 438377 - de 9 de Marzo de 1965, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en -
- 30.

vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE REVESTIMIENTOS PROTECTORES SOBRE UNA SUPERFICIE QUE CONTIENE CINC"; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la formación de revestimientos protectores sobre una superficie que contiene cinc, caracterizado porque se pone una superficie de cinc limpia en contacto con una composición de revestimiento que comprende una solución ácida acuosa, prácticamente exenta de iones de plata, que contiene iones de cromo exavalente, iones fluoruros y por lo menos un 0,01 %, respecto al peso de la solución acuosa, de un activador formado por lo menos por un ión elegido entre el tungsteno, molibdeno, vanadio y uranio, calculándose las cantidades de dichos iones en los metales respectivos, se mantiene la citada solución en contacto con la superficie durante un lapso de tiempo suficiente para formar el revestimiento deseado, se retira la superficie así dotada de un revestimiento del contacto con la solución y, seguidamente, se pone la superficie así dotada de un revestimiento en contacto con una composición de enjuagado que comprende una solución acuosa que contiene iones de cromo exavalente.

10. 2.- Procedimiento, según reivindicación, 1, caracterizado porque la citada solución ácida acuosa contiene una cantidad eficaz de revestimiento de iones de cromo exavalente, iones fluoruros en una cantidad eficaz para atacar la superficie tratada, y por lo menos un 0,01% de dicho activador respecto al peso de la composición de revestimiento.

15. 20. 25. 30.



3. Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición de revestimiento contiene del 0,05 al 1 % en peso de iones de cromo hexavalente, calculados como  $\text{CrO}_3$ , del 0,05 al 2,7 % de iones fluoruros y del 0,01 al 0,4 % de la composición activadora.

4. Procedimiento, según reivindicación, 1 a 3, caracterizado porque la composición de revestimiento contiene igualmente del 0,1 al 0,2 % en peso de un ácido tampón que sirve para tamponar los iones fluoruros en la composición.

5. Procedimiento, según reivindicación, 4, caracterizado porque el citado ácido tampón es el ácido bórico.

6. Procedimiento, según reivindicación, 1, a 4, caracterizado porque la solución de revestimiento contiene igualmente aluminio en una cantidad del 0,01 al 1,0% aproximadamente, en peso.

7. Procedimiento, según reivindicación, 1 a 6, caracterizado porque las cantidades de los constitutivos de la solución de revestimiento son mantenidas dentro de los límites indicados reponiendo periódicamente la solución con ayuda de una composición acuosa que comprende los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas:

Cromo hexavalente (calculado como $\text{CrO}_3$ )	de 15 a 20
HF	de 1 a 5
Acido mineral	de 2 a 20
Composición activadora	de 2 a 10
Acido bórico	de 0 a 2
Complejo $\text{Al}(\text{F})_x$	de 0 a 5

8. Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque se pone una superficie de-



5. cinc en contacto con una solución alcalina acuosa, se mantiene la solución alcalina en contacto con la superficie durante un lapso de tiempo suficiente para efectuar la limpieza de dicha, superficie y luego se trata la superficie de cinc así limpia - da de la manera antes indicada.

9.- Procedimiento, según reivindicación, 8 - caracterizado porque la solución alcalina acuosa - con la que se pone en primer lugar en contacto la superficie de cinc , es una solución acuosa de - un metasilicato de metal alcalino.

10. PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE RE - VESTIMIENTO PROTECTORES SOBRE UNA SUPERFICIE QUE CONTIENE CINC", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 MAR. 1966  
SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz