

PATENTE DE INVENCION

Dossier N° 233/66



324021

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

" Procedimiento para proteger superficies de zinc por revestimiento químico ".

=====

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

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para recubrir superficies de metal y más particularmente se relaciona con un procedimiento perfeccionado de revestimiento químico sobre superficies que contienen zinc, a fin de

5.



formar sobre estas 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 zinc, es decir superficies de zinc y aleaciones constituidas de modo predominante por zinc, 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, hexavalente como principal sustancia de revestimiento. Con frecuencia, se ha utilizado igualmente en las composiciones de este tipo, al mismo tiempo que el cromo hexavalente, iones fluoruros, así como otros diversos aniones o cationes, a fin de dar más 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 sólo eficaces para el revestimiento de superficies que contienen zinc, 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 operativo y la misma composición en la producción denomi-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



nada " 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.

5. Sin embargo, en su mayor parte los procedimientos según las técnicas anteriores no han conseguido realizar todos estos objetivos.

Por consecuencia, la invención tiene por objetos:

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

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

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

25. Por consiguiente, la presente invención se relaciona con un procedimiento destinado a formar un revestimiento sobre superficies que contienen zinc, según cuyo procedimiento se pone una superficie limpia, que contiene zinc, en contacto con una composición de revestimiento que comprende una solución ácida acuosa que contiene iones de cromo exa-
- 30.



- valente, iones fluoruros y del 0,01 al 0,1% de iones de arsénico, calculándose la cantidad de dichos iones como metal, 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 comprende una solución acuosa que contiene iones de cromo hexavalente.
- 5.
- 10.
- Más específicamente, según el modo de realización de la presente invención, la composición de revestimiento utilizada es una solución ácida acuosa prácticamente exenta de iones de plata. Se ha observado que no sólo los iones de plata no añaden ninguna 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 revestimiento utilizadas en el procedimiento según la presente invención estén prácticamente exentas de iones de plata. Por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- " prácticamente exentas " se quiere indicar que las soluciones utilizadas están exentas 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

5  
324021



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 representen menos del 0,01%

5. aproximadamente del peso de la solución.

Las soluciones de revestimiento ácidas acuosas utilizadas en el procedimiento según la presente invención contienen iones de cromo exavalente en una cantidad suficiente para obtener el revestimiento de cromo deseado sobre las superficies

10. de zinc que son tratadas con ayuda de aquellas. Es deseable que estas soluciones contengan iones de cromo exavalente, calculados en  $\text{CrO}_3$ , en una cantidad que represente del 0,05 al 1%<sup>3</sup> aproximadamente

15. del peso de la solución. Los iones de cromo exavalente 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. A título de

20. ejemplo 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.

25. El ion fluoruro está presente en la composición en una cantidad suficiente para provocar el ataque de la superficie que contiene zinc, que debe recubrirse y para realizar la formación del revestimiento resultante de aquella sobre tal su-

30. perficie. Es deseable que el ion fluoruro esté pre-



- sente en una cantidad que represente del 0,05 al 2,7% aproximadamente del peso de la solución. Al igual que los iones de cromo exavalente, los iones fluoruros pueden ser añadidos a la composición bajo numerosas formas apropiadas, incluyéndose la forma de diversos compuestos que contengan fluor susceptibles de ionizarse en las soluciones ácidas acuosas para proporcionar iones fluoruros. A título de ejemplo de
5. 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.
- 10.
15. Como se indica anteriormente, la composición de revestimiento utilizada en el procedimiento según la presente invención, comprende igualmente del 0,01 al 0,1%, respecto al peso de la solución, de iones de arsénico. Estos iones pueden añadirse a
20. la solución en forma de diversos compuestos que sean ionizables en la solución de revestimiento, por ejemplo en forma de ácido arsénico, así como en forma de diversas sales, hidrosolubles o dispersables en agua, del ácido arsénico, que sean susceptibles de
25. proporcionar el ión arsénico deseado cuando son oxidadas en la solución por el ácido crómico o sus sales. Como ejemplo de sales utilizables, se citarán las sales de metales alcalinos y de amonio del ácido arsénico.
30. 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 cierta 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 cantidades 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.
5. Aparte de los constitutivos anteriormente mencionados, se ha comprobado igualmente la conveniencia, en muchos casos, de incluir aluminio en la composición según la invención, preferentemente en forma de iones 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 fluoruro por átomo de aluminio. En las soluciones según la presente invención, este equilibrio
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



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 ión fluoruro de aluminio y

5. las cantidades de éste se refieren a una cantidad de un tal ión equivalente al ión  $AlF_3$ . 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 fluoruro libres. En este último caso, el fluoruro 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.
10. 15.

20. Las composiciones particularmente preferidas a utilizar en el procedimiento según la presente invención, responden a la siguiente composición:

	<u>Constitutivo de la solución</u>	<u>Concentración en peso %</u>
25.	Iones de cromo exavalente ( Calculados en forma de $CrO_3$ )	de 0,1 a 0,5
	Iones fluoruros	de 0,05 a 1,6
	Iones arsénicos	de 0,03 a 0,1
	Acido tampón	de nada a 0,2
30.	Complejo $Al(F)_x$	de nada a 1,9

324021-9

- 9 -



En la puesta en práctica del procedimiento según la presente invención, las soluciones acuosas de revestimiento, tal como se describen anteriormente, son aplicadas sobre una superficie de zinc limpiada.

5. Por "superficie de zinc limpiada" se entiende una superficie que contiene zinc y que está prácticamente exenta de materias extrañas, tales como aceite, grasa, suciedad, etc., Puede efectuarse la limpieza de la superficie de zinc poniéndola en contacto con diversas
10. soluciones de limpieza alcalinas, tales como soluciones acuosas que contengan hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de tales metales, silicatos de los mismos metales, etc., A título de ejemplos de fosfatos de metales alcalinos
15. 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 alcalino" el litio, sodio, potasio, cesio y rubidio.
20. Sin embargo, el metal alcalino preferido es el sodio y se hará referencia esencialmente aquí a los compuestos de sodio. No obstante, no es preciso considerar esto como limitativo de los compuestos de metales alcalinos utilizables, puesto que otros compuestos de
25. 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 zinc, tienen igualmente un efecto activador sobre la superficie, lo que

30.



- 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 zinc, 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 l aproximadamente y tienen un pH comprendido entre 9,5 y 13,5 aproximadamente. Una composición particularmente deseable para limpiar y activar estas superficies de zinc, 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 operativos para aplicar la solución acuosa alcalina sobre la superficie de zinc 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 zinc,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

324021

- 11 -



- 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
5. 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 zinc. En general, son típicos unos tiempos de contacto que pueden llegar
10. 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
15. entre 50 y 80°C aproximadamente.

- Una vez limpiada y enjuagada la superficie de zinc, puede aplicársele la solución de revestimiento como se describe anteriormente, utilizando diversos modos de revestimiento, por ejemplo por inmersión,
20. con brocha, por pulverización, inundación, con rodillo, etc., Además, pueden aplicarse las soluciones de revestimiento sobre las superficies que contienen zinc atomizando la solución sobre la superficie en estado calentado, según el modo operatorio descrito en la
25. 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 consistente en efectuar un calentamiento preliminar de la superficie de zinc o de aleación de este metal
30. a una temperatura superior a 65°C aproximadamente y en



- 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 zinc 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.
- 20.
- 25.
- 30.
- 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 2 a 5 veces la obtenida a temperatura ambiente. Cuando las temperaturas de la solución están comprendidas entre 50 y 70°C aproximadamente, se ha observado

324021

- 13 -



- que la velocidad de revestimiento aumenta más lentamente y que en ciertos casos es prácticamente uniforme en toda esta gama de temperaturas. Por consiguiente, es preferible, en el procedimiento de revestimiento según la presente invención, utilizar las soluciones a temperaturas comprendidas entre 50 y 70°C aproximadamente. Pueden utilizarse temperaturas superiores a 70°C, por ejemplo de 80°C o incluso temperaturas que alcancen el punto de ebullición de la solución, pero con ello no se obtiene ninguna ventaja particular desde el punto de vista del aumento de las velocidades de revestimiento.
5. 10.

- En lo que respecta al pH de las soluciones operatorias según la presente invención, se ha observado que aquel, como las temperaturas, afecta a la velocidad de revestimiento y a la eficacia de revestimiento de la solución aplicada sobre la superficie que contiene zinc. Por consiguiente, es deseable que la solución de revestimiento tenga un pH comprendido 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 vidrio y un electrodo de calomelano, sumergiendo los electrodos en porciones frescas de la solución operatoria y anotando los valores indicados.
15. 20. 25.

- Aparte de las características de pH, es igualmente deseable que la solución operatoria tenga una concentración comprendida entre 2 y 30 puntos aproximadamente y que una vez que se ha establecido la con-
- 30.



centración dentro de estos límites, se mantenga a  $\pm 0,5$  punto del valor establecido. La concentración en puntos de la solución operatoria se mide como sigue:

- A una muestra de 10 ml de la solución operatoria se añaden 25 ml de ácido sulfúrico al 50% y 2 gotas de complejo ferroso de orto-fenantrolina (ferroina) como indicador. Seguidamente se titula esta solución mediante el sulfato ferroso 0,1N en el ácido sulfúrico diluido hasta que la solución pasa de una coloración azul a una parda-rojiza. Los puntos de concentración de la solución operatoria son el número de ml 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 aproximadamente, la utilización de la solución en concentraciones, en puntos, tanto superiores como inferiores, no sólo es posible sino que en ciertos casos es preferible.

- Después de la aplicación de la solución de revestimiento sobre las superficies que contienen zinc 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.

- Seguidamente la superficie que contiene zinc se pone en contacto con una composición de enjuagado, cuya composición está constituida por una solución acuosa que contiene iones de cromo exavalente. Esta

324021

- 15 -



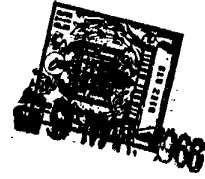
- composición de enjuagado es una solución acuosa que contiene una fuente de cromo exavalente, calculado como  $\text{CrO}_3$ , en una cantidad que representa del 0,03 al 0,8% aproximadamente del peso de esta solución y preferentemente del 0,07 al 0,3% aproximadamente de dicho peso. Para componer esta 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 zinc 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, Fe, Mg y Al, etc., Esta composición de enjuagado puede aplicarse sobre la superficie de zinc 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
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- está en contacto con la superficie de zinc 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
5. puesto la superficie que contiene zinc y que está provista de revestimiento en contacto con la composición de enjuagado y de haber retirado el exceso de líquido de la superficie mediante enjuagado o con rascador, puede secarse la superficie típicamente a unas temperaturas
10. de 100 a 125°C aproximadamente y con unos tiempos que pueden alcanzar 5 minutos aproximadamente.
- Los revestimientos así obtenidos sobre las superficies de zinc son ligeramente coloreados y tienen un aspecto que varia entre el irisado y el oro claro,
15. 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
20. colores más claros de los pesos de revestimiento más débiles.
- 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
25. 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
30. puede contener igualmente un ácido mineral tal como el

324021

- 17 -



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:

	<u>Constitutivo</u>	<u>Partes en peso</u>
5.	$\text{CrO}_3$	de 15 a 20
	HF	de 4 a 7
10.	Acido mineral, por ejemplo ácido nítrico	de 1 a 5
	Arseniato de sodio	de 2 a 5
	Acido tampón	de 0 a 2
15.	Complejo ALF x	de 0 a 2

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 lo cual era preciso con frecuencia envasar separadamente algunos de los constitutivos iniciales.

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

manera que para componer la solución operatoria, puede



324021

- 19 -

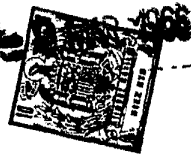


<u>Constitutivos</u>	<u>Partes en peso</u>
Cromo exavalente (calculado como CrO ) 3	de 15 a 20
HF	de 1 a 5
Acido mineral	de 2,0 a 20
Arseniato de sodio	de 2 a 10
Acido bórico	de 0 a 2
Complejo ALF x	de 0 a 5

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

5.

<u>Constitutivo</u>	<u>Partes en peso</u>
CrO 3	de 18 a 20
HF	de 1 a 3
NO H 3	de 10 a 20
Arseniato de sodio	de 4 a 6
Acido bórico	de 0 a 2
Complejo ALF x	de 0 a 5



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

<u>Constitutivo</u>	<u>Partes en peso</u>
CrO <sub>3</sub>	de 15 a 17
HF	de 2 a 4
NO H <sub>3</sub>	de 8 a 16
Arseniato de sodio	de 4 a 10
Complejo AlF <sub>x</sub>	de 0 a 5
Acido bórico	de 0 a 2

- En ciertos casos, se ha comprobado la conveniencia de poner en práctica las soluciones según
10. la presente invención en asociación con instalaciones cambiadoras de cationes. De esta manera, puede disminuirse la cantidad de ácido mineral en la composición y disminuir igualmente el consumo de iones fluoruros.
15. Los siguientes ejemplos específicos se ofrecen a título de ilustración de la presente invención. En tales ejemplos, salvo indicación en contrario, las temperaturas son en grados centígrados y las cantidades en porcentajes en peso.

324021



- 21 -

- 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
5. 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
10. 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
15. solución. Se añade el  $\text{CrO}_3$  en forma de ácido crómico, el fluoruro en forma de ácido fluorbórico, salvo en los ejemplos 6 y 9, en los cuales se añade en forma de ácido fluorhídrico, se añade el  $\text{NO}_3$  en forma de ácido nítrico y el  $\text{As}_2\text{O}_5$  se añade como arseniato sódico.
20. 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
25. 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
30. contacto es de 15 segundos aproximadamente. El exceso

324021

29 MAR 1954



- 22 -

- de líquido se retira de los paneles con el 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.
5. 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
10. 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
15. más escasa es la pérdida de peso, más elevada es la cantidad de revestimiento aplicado y más 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
20. 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.
- 25.

324021



- 23 -

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

-----	CrO <sub>3</sub>	F	As O <sub>2 3</sub>	HNO <sub>3</sub>	H BO <sub>3 3</sub>	pH
1	0,05	0,15	0,05	0,10	---	1,7
2	0,10	0,16	0,05	0,08	---	1,6
3	0,5	0,13	0,07	0,13	---	1,8
4	1,0	0,14	0,03	0,16	---	1,7
5	0,30	0,05	0,06	0,09	---	1,6
6	0,50	0,20	0,06	0,12	0,10	1,5
7	0,40	0,27	0,05	0,06	---	1,7
8	0,50	0,10	0,01	0,14	---	1,8
9	0,40	0,15	0,05	0,16	0,20	1,7
10	0,50	0,14	0,10	0,15	---	1,7
11	0,30	0,12	0,05	0,11	---	1,3
12	0,36	0,11	0,05	0,96	---	1,8
13	0,34	0,08	0,04	0,08	---	2,1
14	0,32	0,09	0,05	0,08	---	3,2

Ejemplo - 15

- 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 en los ejemplos precedentes y contiene los siguientes constitutivos, en las cantidades indicadas.
- 5.
- 10.

20 MAR



Constitutivos

% en peso, respecto a la solución de revestimiento

CrO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>	0,38
Zn	0,39
Cr <sup>+3</sup>	0,29
Al <sup>+3</sup>	0,19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,76
F <sup>-</sup>	0,55

Se añaden el Zn<sup>+2</sup> y el Cr<sup>+3</sup> en forma de los nitratos respectivos y se añade el Al<sup>+3</sup> en forma de Al(OH)<sub>3</sub>. A esta solución se añade seguidamente un 0,08% de HF<sup>3</sup> y 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>.

5.

10.

Seguidamente se añade arseniato de sodio y se tratan otros paneles. La pérdida de peso de estos paneles, por cada cantidad de arseniato de sodio añadida, es la siguiente:

324021



- 25 -

Adiciones de arseniato de sodio

Pérdidas en mg/dm<sup>2</sup>

1 gramo	1,48
1 gramo	1,44
1 gramo	1,43

- Se advertirá que las soluciones utilizadas en los ejemplos que anteceden está compuesta con zinc y Cr<sup>+3</sup> como substitutivos 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 de los ejemplos 1 a 14, que las soluciones según la presente invención son tan buenas en estado fresco como envejecido y que su utilización es producción mixta sobre aluminio y zinc no ejerce ningún efecto nocivo sobre la solución.

Ejemplo - 16

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



Constitutivos	Porcentaje en peso respecto a la solución de revestimiento.
CrO 3	0,25
+2	
Zn	1,35
+3	
Cr	0,44
+3	
Al	0,07
-3	
NO	2,85
-	
F	0,77
Arseniato de sodio	0,10

- 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,
5. a fin de mantener las cantidades deseadas de los diversos constitutivos, teniendo la sustancia de reposición la siguiente composición:
  - 10.



<u>Constitutivos</u>	<u>% en peso</u>
CrO 3	4,80
HF	0,40
NO H 3	2,10
Arseniato sódico	0,50
Complejo de AlF 3	1,20
Agua	El resto

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

- 5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental.
- 10. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica el 9 de marzo de 1965, bajo el nº 438.396, 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 PROTEGER SUPERFICIES DE ZINC POR REVESTIMIENTO QUIMICO";
- 15. caracterizándose por lo siguiente:



- 1ª.- Procedimiento para proteger superficies de zinc por revestimiento químico, caracterizado porque se sumerge la superficie de zinc a proteger, perfectamente limpia, en un baño acuoso acidificado, que
5. contiene iones de cromo hexavalente, iones fluoruros, del 0,01 al 0,1% aproximadamente, respecto al peso de la solución acuosa, de iones arsénico, calculándose como metal la cantidad de dichos iones y arsénico y del 0,01 al 1,0% aproximadamente, en peso, de aluminio,
10. manteniéndose dicha superficie de zinc en contacto con el baño durante el tiempo necesario para conseguir el revestimiento deseado, manteniéndose constantes las concentraciones de dichos iones en el baño, por adición de una solución acuosa compuesta de 15 a 20 partes en
15. peso de cromo hexavalente, calculado como  $\text{CrO}_3$ , de 1 a 5 partes en peso de  $\text{FH}$ , de 2 a 20 partes en peso de un ácido mineral, de 2 a 10 partes en peso de arseniato sódico, de 0 a 2 partes en peso de ácido bórico y de 0 a 5 partes en peso de un complejo de aluminio de fórmula
20.  $\text{F Al}_x$ .
- 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño acuoso acidificado contiene del 0,05 al 1,0% en peso de iones de cromo hexavalente, calculado como  $\text{CrO}_3$ , del 0,05 al 2,7% de iones
25. fluoruro y del 0,1 al 0,2% en peso de ácido bórico que sirve para tamponar los iones fluoruros de la solución.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la superficie de zinc se limpia, antes de su revestimiento, con una solución acuosa de
30. un metasilicato alcalino.

324021-9



- 29 -

4ª.- Procedimiento para proteger superficies de zinc por revestimiento químico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 MAR. 1966

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

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