

328071

328071

17. III. 53



MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de Patente de In
vención que, por veinte años, se solicita para España y sus
Colonias, a favor de la firma SISTEMAS AF, S.A., de naciona
lidad española, residente en Madrid, calle Antonio López, -
nº 243.-----

p o r

" PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO
BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO "



La Patente de Invención a que se refiere la presente Memoria, está destinada a garantizar la explotación y la propiedad exclusivas, en España y sus Colonias, de un procedimiento perfeccionado para el cincado electrolítico brillante y pasivación de acabado.

Consiste el procedimiento en adicionar, a un baño de cincado electrolítico alcalino, unos determinados productos mediante los cuales se obtiene un acabado de brillo directo, de grano fino y fuerte poder anticorrosivo. Un posterior tratamiento de pasivación, permite alcanzar una resistencia anticorrosiva cinco veces superior a la del acabado en sí, al mismo tiempo que habilita a la superficie así tratada a la recepción de capas de pintura, con una adherencia extraordinaria.

La composición del electrolito es la siguiente:

Cianuro sódico	80	gramos	por	litro			
Sosa cáustica	60	"	"	"			
Óxido de cinc	42	"	"	"	(equival.metal	=	

33,5).

los cuales productos se mezclan en el orden indicado, con agitación constante, evitando que las posibles salpicaduras alcancen los ojos, por lo que se hace necesario el uso de gafas, a ser posible de tipo cerrado.

Una vez convenientemente disueltos los productos anteriores se procede a una filtración sobre elementos filtrantes con porosidad de 5 micras, hasta que el líquido resulte perfectamente transparente.

Seguidamente, se procede a ajustar analíticamente las relaciones $\frac{Na\ CN}{Zn}$ y $\frac{Na\ OH}{Zn}$, que habrán de estar comprendidas entre 2,4 - 2,8 y 1,8 - 2,5 respectivamente, siendo "elegibles" estos intervalos de acuerdo con el tipo de las



piezas a tratar; así, para piezas con perfil dificultoso y zonas poco accesibles, se preferirán relaciones altas y a la inversa.

35 Posteriormente, se electroizará empleando ánodos de cinc y sobre cátodos falsos, con una superficie total en dm^2 equivalente al volúmen del electrolito en Dl , y con una densidad de corriente de $0,25 \text{ Amp/dm}^2$ durante 4-6 horas. La relación de superficies anódica/catódica estará comprendida
40 entre 1/1 y 2/1.

Realizadas las operaciones precedentes, se está en condiciones de adicionar los denominados productos abrillantantes, cuya preparación describimos a continuación:

45 ABRILLANTANTE "A".- Sobre agua destilada tibia ($60 \pm 5^{\circ}\text{C}$) se adiciona bisulfito sódico, con agitación constante y en proporción de 60 gramos/litro, continuando la agitación --- hasta la disolución completa. A continuación y en iguales - condiciones, se agrega aldehído anísico, en cuantía de 40 - c.c. por litro de solución total, que habrá de resultar per
50 fectamente transparente, lo que se consigue por agitación - constante a dicha temperatura.

55 ABRILLANTANTE "B".- Sobre agua destilada tibia ($60 \pm 5^{\circ}\text{C}$) se adiciona alcohol polivinílico, con agitación constante y en proporción de 50 gramos/litro (calidad soluble en agua), hasta la obtención de una solución viscosa, uniforme y --- transparente.

60 ABRILLANTANTE "C".- Sobre agua destilada tibia ($60 \pm 5^{\circ}\text{C}$) se adiciona formiato sódico, con agitación constante y en - proporción de 100 gramos/litro hasta disolución completa. A continuación, se agrega cianuro sódico por 10 gramos/li-- tro.

El acabado de cinc brillante, según el procedimiento de



la invención, se obtiene de la siguiente manera:

65 Al electrolito descrito, ya purificado, se adiciona lentamente y con agitación:

10 c.c. por litro de abrillantante "A"

5 c.c. por litro de abrillantante "B"

5 c.c. por litro de abrillantante "C"

70 Con el fin de conseguir una incorporación eficaz de los mencionados productos abrillantantes con el electrolito, es aconsejable electrolizar a media densidad de corriente (por ejemplo, 3 Amp/dm²) y sobre cátodos falsos, hasta hacer --- pasar aproximadamente 0,1 Amp x hora/litro. Ejemplo: Supongamos un baño de 1.000 litros y un cátodo de 100 dm²; bas---
75 tarían 20 minutos a 3 Amp/dm² para hacer pasar los 100 Amp x hora requeridos.

PASIVACION.- El tratamiento se realiza basándose en los siguientes productos:

80 Producto Z-N.- Se prepara una solución de ácido nítrico, d = 1,41, al 2% en agua.

Producto Z-C.- Se prepara una solución acuosa conteniendo:

Acido crómico 100 gramos/litro.

Acido sulfúrico d = 1,84 ... 4 c.c. /litro.

85 Acido nítrico d=1,41 10 c.c. /litro.

Producto Z-S.- Se prepara una solución, en agua, de silicato sódico al 4%.

90 PROCESO.- Las piezas, una vez cincadas, se someten al -- proceso de pasivación, para lo cual, después de enjuagadas en agua fría corriente, se sumergen en la solución Z-N du---
rante 10 segundos, con agitación. Vuelven a enjuagarse en a
gua fría corriente y se sumergen en la solución Z-C durante
10-20 segundos (según el grado de protección deseado). No -



es aconsejable un mayor tiempo por cuanto que, en los 20 segundos y a la temperatura media ambiente de 20 °C, se alcanza ya la protección máxima; un tiempo más prolongado, disolvería la película de cinc sin otro beneficio. Seguidamente, se procede a un enjuague a fondo sobre agua fría corriente. El acabado que hasta aquí se obtiene, es amarillo iridiscente de máxima protección y adecuado para recibir pintura. Si se desea obtener una tonalidad azulada, se pasarán las piezas por la solución Z-S, a 60 °C, durante 5 minutos. Finalmente, se secan las piezas, previo enjuague, sobre aire caliente que no debe rebasar los 70°C.

DOSIFICACION.- Es la siguiente:

Cinc metal.-

- 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevarlo a erlenmeyer de 250 c.c.
 - 2) Adicionar 1 c.c. amoníaco d = 0,9.
 - 3) Adicionar 100 c.c. de agua destilada.
 - 4) Adicionar 1 tableta tampón indicadora Merck (negro de eriocromo).
 - 5) Adicionar 5 gotas de formalina.
 - 6) Valorar con sol. 0,1 M de TITRIplex III hasta color verde intenso.
- 1 c.c. TITRIplex III 0,1 M = 6,538 g Zn/l.

Cianuro sódico.-

- 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevarlo a erlenmeyer de 250 c.c.
 - 2) Adicionar 1 c.c. de NaOH 20 % y 60 c.c. de agua.
 - 3) Adicionar 5 gotas KI 10 % y 1 c.c. amoníaco.
 - 4) Valorar con Ag NO₃ 0,1 N hasta turbidez.
- 1 c.c. AgNO₃ 0,1 N = 9,8 g NaCN/litro.

Carbonato sódico.- (formado por descomposición).



125

1) Tomar 1 c.c. del electrolito previamente filtrado y llevar a l erlenmeyer.

2) Adicionar 50 c.c. de agua destilada y calentar.

3) Adicionar 5 c.c. de $Ba(NO_3)_2$ 10 % y proseguir la calefacción hasta separación del precipitado.

130

4) Filtrar y lavar 3 veces con agua caliente volviendo a pasar la primer agua de lavado. Proseguir la filtración en caliente hasta que el filtrado salga transparente.

135

5) Trasladar el precipitado, una vez lavado, y el papel de filtro a un vaso y adicionar 50 c.c. de agua destilada y 5 gotas de indicador anaranjado de metilo (sol. aq. 1 por 1.000).

6) Valorar con HCl 0,1 N estandarizado frente a Na_2CO_3 .

140

1 c.c. HCl 0,1 N = 5,3 g Na_2CO_3 /l.

NOTA.- Llamamos B a los centímetros de HCl 0,1 N consumidos en esta valoración.

Sosa cáustica.-

145

1) Tomar 1 c.c. del electrolito previamente filtrado y llevar a un vaso de 250 c.c.

2) Adicionar 50 c.c. de agua y la cantidad necesaria de solución 0,1 M de $K_4Fe(CN)_6$ para precipitar el Zn como $K_2ZnFe(CN)_6$.

150

3) Adicionar sol. 0,1 N de $AgNO_3$ en cantidad necesaria para precipitar el ión CN.

4) Adicionar 5 gotas de solución alcohólica 1 por 1.000 de fenolftaleína y valorar con HCl hasta deaparición del color rosa,

Sean A los c.c. gastados en esta valoración:

155

$$Na\ OH\ g/l = (A - B/2)4$$



ABRILLANTANTES

"A".-

- 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevarlo a 100 con agua destilada.
- 160 2) Explorar en espectrofotómetro 284 m μ refª agua -- destilada.
- 3) El cálculo en c.c./l, es:
c.c. abrillantante "A"/l = Absorbancia x 19,5

"B".-

165 Su dosificación se realizará mediante célula Hull. -- Una disminución de brillo en zonas de menor d_1 o pérdida del mismo, estando correcta la concentración en abrillantante "A", indica débil concentración de abrillantante "B". Se recomienda adicionar la mitad de su concentra---
170 ción inicial, es decir, 2,5 c.c. del mismo.

No obstante, el mejor modo de mantener constante su -- concentración, es adicionarlo de acuerdo al paso de Amp x hora, teniendo en cuenta que su consumo es del orden -- de 300 c.c. cada 1.000 Amp x hora.

"C".-

175 Su adición solo es necesaria prácticamente en la instalación inicial. Sin embargo, pueden requerirse adiciones posteriores cuando el electrolito se encuentre conta--
180 minado, p. ej. cobre, o cuando una acumulación de materias grasas haga difícil la deposición. También es suficiente en tales casos una adición de 2,5 c.c./l.

Podrá ser variado todo aquello que no suponga una altera--
ción de la esencialidad del objeto expuesto en la pasada -- descripción, la cual deberá ser tomada en su más amplio sen--
185 tido y no como una limitación de posibilidades de realiza-- ción.



328071

N O T A

190 EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España y sus Colonias, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según el cual se prepara un electrolito cuya composición es la siguiente:

- 215 Cianuro sódico 80 gramos por litro.
- Sosa cáustica 60 gramos por litro.
- Óxido de cinc 42 gramos por litro (equival. metal = 33,5).

los cuales productos se mezclan en el orden indicado con agitación constante y, una vez convenientemente disueltos, se

200 procede a una filtración sobre elementos con porosidad de 5 micras hasta que el líquido resulte perfectamente transparente, después de lo cual se procede a ajustar analíticamente las relaciones $\frac{Na\ CN}{Zn}$ y $\frac{Na\ OH}{Zn}$, que habrán de estar comprendidas entre 2,4 - 2,8 y 1,8 - 2,5 respectivamente, según el tipo de las piezas a tratar y, seguidamente, se electrolizará empleando ánodos de cinc y sobre cátodos falsos, con una superficie total en dm² equivalente al volumen del electrolito en Dl, y con una densidad de corriente de 0,25 Amp/dm² durante 4-6 horas, estando comprendida entre 1/1 y

210 2/1 la relación de superficies anódica/catódica.

2a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la reivindicación 1a, caracterizado porque, al electrolito ya purificado, se adicionan lentamente y con agitación:

- 215 10 c.c. por litro de abrillantante "A"
- 5 c.c. por litro de abrillantante "B"
- 5 c.c. por litro de abrillantante "C"



electrolizando a media densidad de corriente (por ejemplo, 3 Amp/dm²) y sobre cátodos falsos hasta hacer pasar aproximadamente 0,1 Amp x hora/litro, para conseguir una incorporación eficaz de dichos productos con el electrolito.

220 3a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 2ª reivindicación, caracterizado porque el abrillantante "A" se prepara adicionando bisulfito sódico, con agitación constante y en proporción de 60 gramos/litro, sobre agua destilada tibia (60 ± 5°C), continuando la agitación hasta la disolución completa, a continuación de lo cual y en iguales condiciones, se agrega aldehído anísico, en cuantía de 40 c.c. por

225 litro de solución total, que habra de resultar perfectamente transparente, lo que se consigue por agitación constante a dicha temperatura.

235 4a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 2ª reivindicación, caracterizado porque el abrillantante "B" se prepara adicionando alcohol polivinílico (calidad soluble en agua), con agitación constante y en proporción de 50 gramos/litro, sobre agua destilada tibia (60 ± 5°C), hasta la obtención de una solución viscosa, uniforme y transparente.

240 5a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 2ª reivindicación, caracterizado porque el abrillantante "C" se prepara adicionando formiato sódico, con agitación constante y en proporción de 100 gramos/litro, sobre agua destilada tibia (60 ± 5°C), hasta disolución completa, a continuación de lo cual, se agrega cianuro sódico por 10 gramos/litro.

245 6a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según las anteriores



250 res reivindicaciones, caracterizado porque las piezas, una vez cincadas, se someten al proceso de pasivación, para lo cual, después de ser enjuagadas en agua fría corriente, se sumergen en la solución Z-N durante 10 segundos, con agitación, volviendo a ser enjuagadas en agua fría corriente y -
 255 sumergidas en la solución Z-C durante 10-20 segundos (según el grado de protección deseado), procediéndose después a un enjuague a fondo sobre agua fría corriente para conseguir - un acabado amarillo iridiscente de máxima protección y adecuado para recibir pintura, que puede ser trasladado a tonalidad azulada pasando las piezas por la solución Z-S, a 60
 260 °C, durante 5 minutos, finalizando con un enjuague y un secado sobre aire caliente que no debe rebasar los 70 °C.

7a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 6a reivindicación, caracterizado porque la solución Z-N consiste
 265 en una solución de ácido nítrico, d = 1,41, al 2 % en agua.

8a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 6a reivindicación, caracterizado porque la solución Z-C consiste
 en una solución acuosa que contiene:

- 270
- Acido crómico..... 100 gramos/litro.
 - Acido sulfúrico d = 1,84 4 c.c. /litro.
 - Acido nitrico d = 1,41 10 c.c. /litro.

9a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según la 6a reivindicación, caracterizado porque la solución Z-S consiste
 275 en una solución, en agua, de silicato sódico al 4 %.

10a.- "PROCEDIMIENTO PERRECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO", según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por las siguientes



280 DOSIFICACIONES:

Cinc metal

- 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevarlo a erlenmeyer de 250 c.c.
 - 2) Adicionar 1 c.c. amoníaco d = 0,9.
 - 285 3) Adicionar 100 c.c. de agua destilada.
 - 4) Adicionar 1 tableta tampón indicadora Merck (negro de eriocromo).
 - 5) Adicionar 5 gotas de formalina.
 - 6) Valorar con sol. 0,1 M de TITRIPLEX III hasta color -
 - 290 verde intenso.
- 1 c.c. TITRIPLEX III 0,1 M = 6,538 g Zn/l.

Cianuro sódico

- 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y -- llevarlo a erlenmeyer de 250 c.c.
 - 295 2) Adicionar 1 c.c. de NaOH 20% y 60 c.c. de agua.
 - 3) Adicionar 5 gotas KI 10% y 1 c.c. amoníaco.
 - 4) Valorar con Ag NO₃ 0,1 N hasta turbiez.
- 1 c.c. AgNO₃ 0,1 N = 9,8 g NaCN/litro.

Carbonato sódico (formado por descomposición).

- 300 1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y -- llevar a 1 erlenmeyer.
- 2) Adicionar 50 c.c. de agua destilada y calentar.
- 3) Adicionar 5 c.c. de Ba(NO₃)₂ 10% y proseguir la calefacción hasta separación del precipitado.
- 305 4) Filtrar y lavar 3 veces con agua caliente volviendo a pasar la primera agua de lavado. Proseguir la filtración en caliente hasta que el filtrado salga transparente.
- 5) Trasladar el precipitado, una vez lavado, y el papel
- 310 de filtro a un vaso y adicionar 50 c.c. de agua desti



328071

lada y 5 gotas de indicador anaranjado de metilo (sol. aq. 1 por 1.000).

6) Valorar con HCl 0,1 N estandarizado frente a $Na_2 CO_3$.
1 c.c. HCl 0,1 N = 5,3 g $Na_2 CO_3$ /l.

315 NOTA,- Más adelante, llamaremos B a los centímetros de HCl 0,1 N consumidos en esta valoración.

Sosa cáustica

1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevar a un vaso de 250 c.c.

320 2) Adicionar 50 c.c. de agua y la cantidad necesaria de solución 0,1 M $K_4 Fe (CN)_6$, para precipitar el Zn como $K_2 Zn Fe (CN)_6$.

3) Adicionar sol. 0,1 N de $Ag NO_3$ en cantidad necesaria para precipitar el ión CN.

325 4) Adicionar 5 gotas de solución alcohólica 1 por 1.000 de fenolftaleína y valorar con HCl hasta desaparición del color rosa.

Sean A los c.c. gastados en esta valoración:

$$Na OH g/l = (A - B/2)4$$

330 Abrillantante "A"

1) Tomar 1 c.c. de electrolito previamente filtrado y llevarlo a 100 con agua destilada.

2) Explorar en espectrofotómetro 284 m μ refª agua destilada.

335 3) El cálculo en c.c./l, es:

$$c.c. abrillantante "A"/l = Absorbancia \times 19,5$$

Abrillantante "B"

Su dosificación se realizará mediante célula Hull. Una disminución de brillo en zonas de menor d_1 o pérdida del mismo,

340 estando correcta la concentración en abrillantante "A", indica débil concentración de abrillantante "B". Es re-



345

comendable adicionar la mitad de su concentración inicial, es decir, 2,5 c.c. del mismo. No obstante, la mejor manera de mantener constante su concentración, es adicionarlo de acuerdo al paso de Amp x hora, teniendo en cuenta que su consumo es del orden de 300 c.c. cada 1.000 Amp x hora.

Abrillantante "C"

350

Su adición solo es prácticamente necesaria en la instalación inicial. Sin embargo, pueden requerirse adiciones posteriores cuando el electrolito se encuentra contaminado, p. ej. cobre, o cuando una acumulación de materias grasas haga difícil la deposición, en cuyos casos es también suficiente la adición de 2,5 c.c./l.

355

11ª.- Por último, se reivindica el objeto sobre el cual ha de recaer la Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para España y sus Colonias,-----

p o r

" PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA EL CINCADO ELECTROLITICO BRILLANTE Y PASIVACION DE ACABADO "

360

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria descriptiva que, consta de trece hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, a 17 JUN 1966

P.A.,

ANTONIO RICHAS

118