

Span 3336



334363

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "UN METODO PARA REVESTIR SUPERFICIES METALICAS", a favor de la firma alemana GERHARD COLLARDIN GmbH residente en 5000 KÖLN-ENRENFELD, (Alemania) Widdersdorfer Strasse 215.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al arte de formar revestimientos protectores sobre las superficies de zinc y de aleaciones de zinc a partir de soluciones acuosas alcalinas.

5. Hasta aqui ha sido práctica comercial extensa y muy conocida preparar las superficies de zinc y de aleaciones de zinc para la recepción de pintura u otras capas secantes, mediante el uso de soluciones ácidas acuosas, en particular soluciones fosfáticas. Se conoce una serie de procedimientos y sistemas de revestimiento fosfático comercialmente satisfactorios, que son plenamente aptos para ciertos tipos de fabri-
- 10.



cación de productos. En otros tipos de productos de zinc o de aleación de zinc, sin embargo, tales como los que requieren la deformación de las superficies metálicas pintadas después de aplicar la pintura, se han encontrado ciertos defectos, que incluyen pérdida de adhesión de la pintura y menor resistencia a la corrosión por la humedad y el contacto de sales o de sus equivalentes.

5.

Este invento se basa en el descubrimiento de que pueden formarse capas resistentes a la corrosión sobre las superficies de zinc o de aleaciones de zinc a partir de ciertas soluciones acuosas alcalinas y de que estas capas proporcionan bases para la pintura que son inesperadamente superiores en adhesión a cualquiera de las capas conocidas hasta ahora que se producen a partir de soluciones acuosas ácidas convencionales, incluyendo los mejores fosfatos conocidos.

10.

15.

Conforme a este invento, se ha descubierto que se forman capas adherentes resistentes a la corrosión sobre las superficies de zinc y de aleaciones de zinc poniendo las superficies en contacto durante breve tiempo con una solución acuosa alcalina que contenga a lo menos un ion metálico distinto de un ion de metal alcalino y un agente formador de complejo capaz de hacer complejos los iones metálicos que estén presentes y obligarlos a permanecer en la solución. En una modalidad preferida del invento, la solución acuosa alcalina contiene a lo menos dos iones metálicos distintos de los iones de metal alcalino, y/o en adición a ellos, y una cantidad suficiente de agente formador de complejo para mantener en solución estos

20.

25.



- iones, Se ha comprobado que se producen capas útiles a partir de las soluciones acuosas alcalinas de este invento cuando estas soluciones contienen una amplia gama de variación de la alcalinidad, la concentración de iones metálicos, la concentración del agente formador de complejo, la temperatura y el tiempo de operación, así como del tipo de aplicación de la solución revestidora a la superficie, y en lo que sigue se expondrá con mayor detalle cada componente y las variaciones en las condiciones de actuación.
- 5.
- 10, La alcalinidad de la solución puede establecerse utilizando cualquiera de los compuestos alcalinos y sales alcalinas de que se dispone comunmente, como la trietanolamina y los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, boratos, silicatos, polifosfatos y pirofosfatos de metal alcalino o sus mezclas,
15. según se precise para dar el pH deseado. Se ha descubierto que las condiciones de operación preferidas para el uso de las soluciones de este invento incluyen el empleo de una solución que tenga un pH numéricamente mayor de 11 aproximadamente, y que los mejores resultados se obtienen a partir de soluciones con un pH del orden de 12,6 y 13,3. Sin embargo, se obtiene cierta mejora a partir de soluciones acuosas alcalinas de menor alcalinidad y menor índice de pH; pero las condiciones de operación para tales soluciones, incluido el tiempo para producir la capa deseada y la temperatura necesaria para formar ésta, son menos ventajosas comercialmente que las que se emplean satisfactoriamente cuando se usan soluciones de mayor alcalinidad. Utilizando cualquiera de las soluciones antes descritas
- 20.
- 25.



- se han producido capas adherentes que varían en color desde el acromatismo hasta el amarillo claro, el amarillo canela, el pardo y por último el azul oscuro, según las condiciones particulares de aplicación y la composición de la solución que se esté empleando. Las capas antes descritas se obtienen a partir de soluciones que contienen cantidades extremadamente pequeñas de iones metálicos distintos de los iones de metal alcalino y, en general, el color de la capa aumenta de intensidad hacia el pardo a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento y la concentración de iones metálicos en la solución, la temperatura de tratamiento y la alcalinidad.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto que la solución debe contener a lo menos un ion metálico distinto de un ion de metal alcalino, el cual se introduce normalmente con las sales alcalinas para producir un coeficiente de formación de capa y/o calidad de capa que posibilite a dichas capas actuar como bases superiores para la pintura u otra capa secante. Se ha comprobado también que dicho ion metálico es incapaz de actuar aumentando el coeficiente de formación de capa o el mecanismo de formación de capa, a menos que un agente formador de complejo lo haya hecho suficientemente complejo para disolver dicho ion metálico en la solución de revestimiento. A base de la evidencia experimental de que se dispone, se cree que cualquier ion metálico, distinto de un ion de metal alcalino, que esté formado en complejo y se halle en solución actúa mejorando la formación de la capa deseada, dado que se han hallado satisfactorios para este fin los metales de todos los grupos del sis-
- 15.
- 20.
- 25.



- tema periódico, con inclusión de los metales de las tierras raras. Se han obtenido resultados satisfactorios con el uso de soluciones que contienen el ion sodio y a lo menos otro ion del grupo que comprende la plata, el magnesio, el cadmio, el aluminio, el estaño, el titanio, el antimonio, el cromo, el cerio, el tungsteno, el manganeso, el cobalto, el ion ferroso y el férrico y el níquel. Como se ha dicho antes, cantidades extremadamente pequeñas de dicho ion metálico bastan para proporcionar mejora. Se han obtenido buenos resultados con soluciones que contienen hasta un mínimo de 0,002% aproximadamente de hierro, además del ion sodio introducido en la solución en forma de hidróxido sódico para formar una solución con un pH superior a 12 aproximadamente. También se han obtenido buenos resultados con concentraciones elevadas del ion metálico o los iones metálicos y, aunque parece no ganarse ninguna ventaja particular con grandes cantidades de iones metálicos, tales cantidades en exceso no parecen ser perjudiciales y puede usarse satisfactoriamente cualquier cantidad de iones metálicos hasta su límite de solubilidad. Se han obtenido resultados algo mejores con el uso de soluciones que contienen a lo menos dos iones metálicos distintos del ion de metal alcalino, por ejemplo hierro y cobalto, hierro y plata, cobalto y cerio, etc.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El agente formador de complejo, quelante o secuestrador actua haciendo complejo el ion metálico distinto del ion de metal alcalino y lo mantiene disuelto en la solución de revestimiento. Para este fin han resultado ser satisfactorios una amplia variedad de agentes formadores de complejo, quelantes y
- 25.



- secuestradores. Es apropiado usar los agentes complejadores inorgánicos, tales como los cianuros, los fosfatos condensados, el amoníaco y análogos; los agentes quelantes orgánicos, con inclusión de los ácidos dicarboxílicos, como el ácido malónico,
5. el ácido fumárico, etc.; los aminoácidos, tales como la glicina; los ácidos hidroxicarboxílicos, como el ácido cítrico, el glucónico, el láctico, etc.; los hidroxialdehídos, tales como la acetyl-acetona; los compuestos alifáticos polihidroxílicos, como el sorbitol, el 1,2-etandiol; los ácidos carboxílicos
10. fenólicos, como el ácido salicílico y el ácido ftálico; los ácidos aminocarboxílicos, como el ácido etilendiamintetracético; los ácidos poliamínicos, tales como el fosfonato de distancolamino-metano; las sales de ácidos lignosulfónicos de peso molecular bajo, como las derivadas de las operaciones de elaboración
15. de pulpa de madera, tales como el lignosulfonato sódico. La proporción de agente complejador que debe hallarse presente es una cantidad suficiente a lo menos para complejar por entero el ion metálico, distinto del ion de metal alcalino, que esté presente. Resulta obvio que a medida que aumenta la concentra-
20. ción del ion metálico distinto del ion de metal alcalino, aumenta también la concentración del agente complejador, y dado que las cantidades crecientes de algunos de los agentes complejadores que son de naturaleza ácida tienden a reducir la alcalinidad efectiva de la solución, se prefiere emplear el agente complejador en forma de sales neutras, particularmente en forma
25. de sales de metal alcalino. Además, no se ha observado ventaja ninguna de la presencia de concentraciones de agente compleja-



dor en exceso sobre lo requerido para mantener disuelto en la solución de revestimiento el ion metálico. Se han logrado resultados muy buenos con el uso del hexahidrox-heptoato sódico, del gluconato sódico y de la sal sódica del ácido etilendiamintetraacético.

5.

Las soluciones de este invento pueden incluir, si se quiere, un agente tensiosuperficial compatible, y la presencia de tal agente tensiosuperficial es particularmente ventajosa cuando la superficie que ha de revestirse está sucia de grasa, aceite o análogos. Con tal fin, lo único que se requiere del agente tensioactivo es que sea compatible con los otros ingredientes de la solución, tanto en las condiciones normales de almacenamiento como en las condiciones de aplicación a temperatura elevada, es decir, que el agente tensiosuperficial no cuase precipitación ni aglomeración de los iones metálicos que están presentes, no ocasione gelificación ni se precipite o gelifique el mismo en las soluciones. Se ha comprobado que existen agentes humectantes no iónicos, aniónicos y catiónicos que son compatibles en las soluciones de este invento y pueden usarse cuando se incluyen en un 5%, a lo sumo, de la solución en relación de peso o volumen.

10.

15.

20.

En general, el procedimiento de este invento comprende la etapa de poner en contacto la superficie de zinc o de aleación de zinc que ha de revestirse, por rociado, inmersión, cepillado, etc., a temperatura entre la temperatura ambiente ordinaria y el punto de ebullición de la solución y por un período de tiempo suficiente para producir la capa total desea-

25.



- da. El método preferido de aplicación en la formación de capas adaptadas para el uso como base para la pintura es el rociado. Las condiciones preferidas para la producción continua que permite la formación de la capa deseada en el menor tiempo posible implican el uso de la solución a temperatura entre unos 90°F y 200°F, por un tiempo entre unos 2 segundos y unos 60 segundos. Se han obtenido capas comercialmente satisfactorias en unos 10 a 15 segundos y a temperaturas de 100°F a 160°F aproximadamente; y pueden obtenerse en períodos de tiempo aún más breves con soluciones que contengan concentraciones relativamente altas de álcali y de ion metálico y/o con temperaturas más elevadas. Para la aplicación por inmersión se requieren períodos de contacto ligeramente más prolongados; pero se obtiene una calidad satisfactoria de revestimiento con tiempos de contacto por inmersión entre unos 30 y 90 segundos y con soluciones a temperatura de unos 130°F a 180°F.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento completo de este invento incluye también el uso de un enjuague subsiguiente con ácido crómico acuoso diluido sobre la capa de este invento formada preliminarmente. Una solución apta para este fin es la que contiene alrededor de 0,01% a 0,5% de CrO_3 en relación porcentual de peso por unidad de volumen. Cuando la solución de ácido crómico está relativamente concentrada, se prefiere eliminar el exceso exprimiendo éste con rodillos. Una solución diluida que se prefiere para el enjuague según este invento es la que se ha revelado y se describe con detalle en la solicitud copendiente estadounidense Serial Nº 230,729, depositada el 15 de
- 20.
- 25.



5. Octubre de 1962, cuya solución incluye un ion complejo de cromo y cromo hexavalente que contiene a lo menos alrededor de 0,001%, peso/volumen, del ion crómico trivalente y presenta un pH del orden de 3,8 a 6,0 aproximadamente, y de preferencia de 4,5 aproximadamente. Después del enjuague, la capa puede lavarse con agua o secarse sin lavarla, como se desee, y una vez secada la capa se halla en situación de recibir la pintura u otra capa secante.
10. El procedimiento de este invento se ha demostrado útil formar capas en las superficies de zinc puro, zinc electrochapado, zinc tratado por inmersión en caliente, con inclusión de zinc de inmersión en caliente que contiene pequeñas cantidades de ingredientes de aleación, tales como aluminio, etc., y aleaciones de zinc por si solas o superficies de aleación
15. de zinc electrodepositadas. Cuando la superficie que ha de revestirse incluye hierro o acero además de zinc o aleación de zinc, tal como una base de acero o de hierro parcialmente galvanizados o un artículo compuesto que incluye porciones ensambladas de hierro o acero y porciones de aleación de zinc
20. o de zinc, se ha comprobado que las soluciones de este invento tienen utilidad exclusiva. Para tales superficies, las soluciones de este invento se aplican primeramente por los procedimientos y con las condiciones de aplicación y temperatura que se han detallado antes, a fin de limpiar en primer término la
25. porción de acero o de hierro del artículo y luego limpiar la porción de zinc o de aleación de zinc del artículo y formar una capa sobre ella, y esta etapa se combina ventajosamente con



- una etapa subsiguiente de revestimiento fosfático convencional. Se ha comprobado que la capa formada sobre la porción de zinc o de aleación de zinc de dicha superficie no se elimina con una solución revestidora ácidoacuosa de fosfato de zinc o ácidoacuosa de fosfato de metal alcalino, de cualquier composición convencional, y la porción limpiada de acero o hierro de la superficie recibe una capa adherente de fosfato protector que tiene a lo menos igual resistencia a la corrosión y utilidad como base para la pintura que las superficies de hierro o acero limpiadas convencionalmente. Para los fines de este procedimiento modificado es satisfactorio emplear soluciones ácidoacuosas de fosfato de zinc o soluciones ácidoacuosas de fosfato de metal alcalino que tengan cualquiera de las composiciones convencionales hoy día y que son bien conocidas por los expertos en la materia. Tal procedimiento tiene importancia comercial inusitada a causa del resultado relativamente escaso que se ha logrado hasta ahora en la formación de capas químicas integrales sobre superficies compuestas que incluyen acero o hierro y zinc o aleaciones de zinc o artículos compuestos que tengan porciones de acero o hierro y porciones de zinc o aleación de zinc.

- Los ejemplos que siguen ilustran con algún mayor detalle las condiciones específicas de variación y las soluciones de revestimiento típicas de este invento; pero debe entenderse que se las expone únicamente con fines de ilustración y no representan los límites definitivos del invento que se han expuesto en lo que precede.



EJEMPLO I

5. Se preparó una solución acuosoalcalina que contenía 0,76% de NaOH, 0,1% de hexahidroxihéptato sódico (secuestrador cristalino de CaFeMg de la Pfister Chemical Co.), 0,0037% de hierro, agregado en forma de nonahidrato de nitrato férrico, y 0,0024% de cobalto, agregado en forma de hexahidrato de nitrato de cobalto.

10. Una primera serie de paneles de acero revestidos de zinc bañado en caliente, que se expenden comercialmente con la marca registrada "Zinogrip" y que se dicen fabricados por el procedimiento de la patente norteamericana Nº 2,197,622, se rociaron con la solución anterior, a 160°F, para producir un tiempo de contacto de un minuto aproximadamente con la solución. Luego se retiraron los paneles, se enjuagaron con agua caliente

15. limpia durante unos 30 segundos y luego se enjuagaron durante unos 30 segundos en una solución acuosa diluida que contenía alrededor de 0,1% de ion de cromo hexavalente y alrededor de 0,04% de ion de cromo trivalente, con un pH ajustado de 4,5 aproximadamente. A continuación se secaron los paneles en

20. una estufa de aire circulante, a 375°F, y luego se pintaron con el sistema de pintura convencional Dulux 707-6741. Los paneles pintados representativos se marcaron diagonalmente de esquina a esquina y luego se sometieron a la prueba corriente de rociado con sal al 5%. Los paneles se clasificaron a base

25. numérica de 10 a 0, con 10 representando ningún deslizamiento de la corrosión desde la marca transversal; cuando la corrosión se produce, el grado de corrosión se clasifica en términos de



- 16avos de pulgada de deslizamiento desde la línea marcada, con un coeficiente que representa la variación de la migración del deslizamiento a lo largo de toda la longitud de las líneas marcadas transversalmente; y cuando se producen manchas de corrosión localizadas, se indica la anchura de la mancha en 16avos de pulgada. Otros paneles se ensayaron respecto a la resistencia a la humedad a 100°F y 100% de humedad relativa, mientras otros se ensayaron respecto a la adhesión por la prueba de la cuchilla y respecto a la resistencia a la deformación. La prueba de deformación empleada tenía por fin medir comparativamente la adhesión de la pintura a las superficies metálicas formada después de pintar y es una prueba comercial que se realiza en un bastidor de formabilidad. En esta prueba, se coloca un panel pintado en el bastidor, que está equipado con un troquel que deprime una tira de 3/4 pulgadas de anchura aproximadamente a través del panel desde una depresión máxima de 0,3 pulgadas aproximadamente, inclinándose gradualmente hasta ninguna depresión en una longitud de 3 pulgadas. La depresión está truncada en sección transversal y tiene una porción central plana, deprimida, de 3/8 pulgadas de anchura y porciones laterales que descienden hasta la anchura de 3/4 de pulgada al nivel de la placa. Los rincones entre los lados en declive y la zona central plana deprimida son bastante agudos y proporcionan así un grado variable gradualmente de la intensidad de la deformación. El grado de adhesión de la pintura, después de la deformación, se mide comprimiendo sobre la superficie externa de la tira deprimida cinta ordinaria de celofán sensible a la presión,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- de modo que cubra la porción central y se extienda hacia abajo sobre las porciones laterales respecto a la base, teniendo cuidado de que no queden burbujas debajo de la cinta. Al cabo de 10 minutos de la aplicación de la cinta, se la quita tirando de ella en ángulo recto respecto a la superficie, y la zona expuesta por el desprendimiento de la pintura o la fractura de la pintura se evalúa en términos de porcentaje de la zona total deformada que se descrota y el porcentaje de la zona total deformada que está cubierta con pintura fracturada.
- 5.
10. El grado de formación de burbujas en la prueba de humedad se clasificó de acuerdo con el método normal de la ASTM D714-56, en la que el tamaño y la frecuencia de las burbujas se evalúan en una escala numérica de 10 a 0, donde 10 representa que no hay burbujas y el tamaño de éstas aumenta a medida que el número decrece. La frecuencia de las burbujas se evalúa por medio de letras, de las que D representa densa, MD representa medianamente densa, M representa mediana, FM representa escasamente mediana, F representa poca y VF representa muy poca, y una extensión en el tamaño de las burbujas se representa por una extensión en los números anotados.
- 15.
- 20.
25. La prueba de adhesión a la cuchilla comprende pasar a mano una hoja de cuchilla a través de la superficie de la capa y comparar la resistencia de la capa al desalojamiento, de una pieza a otra. La dificultad de desalojamiento se clasifica con valores numéricos de 10 a 0, donde 10 representa excelente, 8 representa buena, 6 representa regular, 4 representa escasa, 2 representa muy escasa y 0 representa pérdida



completa de la adhesión.

Una segunda serie de paneles de acero revestidos de zinc bañado en caliente, tales como los descritos antes, se rociaron con una solución que contenía 0,76% de hidróxido sódico, a 160°F, durante un minuto aproximadamente. Luego se retiraron los paneles y se enjuagaron con agua caliente limpia durante unos 30 segundos y a continuación, durante unos 30 segundos, en la solución acuosa diluida de cromo que se ha descrito en la serie I. Los paneles se secaron por medio de una estufa de aire circulante, a 375°F, y después se sometieron a cada una de las pruebas que se han descrito antes.

Se preparó una solución acusoalcalina que contenía 0,76% de hidróxido sódico, 0,1% de hexahidroxihexafluorato sódico y 0,0037% de hierro, añadido como nitrato férrico $9H_2O$. Una tercera serie de los paneles de acero revestidos de zinc bañado en caliente que se han descrito antes se rociaron con la solución anterior, a 160°F, para producir un tiempo de contacto con la solución de un minuto aproximadamente. Luego se retiraron los paneles y se enjuagaron con agua limpia caliente, durante unos 30 segundos, y a continuación, por unos 30 segundos, con la solución acuosa diluida de ácido crómico que se ha descrito antes. Se secaron los paneles en una estufa de aire circulante, a 375°F y luego se pintaron como se ha descrito antes. Los paneles pintados representativos se sometieron a las pruebas normales que se han descrito antes.

Los resultados de las pruebas están compendiados en la Tabla I.



TABLA I

Serie de paneles Nº	Baño	Rociadura de sal, 408 horas	Humedad	Formación	Adhesión	
5. 10.	1	0,76% de NaOH + 0,1% de secuestrador + 0,0037% de Fe ⁺³ + 0,0020% de Co ⁺⁺	1 - 3	F 9 - 9.5	2% de descortezamiento 70% de fractura	10
15.	2	0,76% de NaOH solo	50% P	MD 9-9.5	12,5% de descortezamiento 67,5% de fractura	10 - 9
20.	3	0,76% de NaOH + de secuestrador + 0,0037% de Fe ⁺³	2 - 3	VF 9-9.5	15% de descortezamiento 62,5% de fractura	9



- Los paneles de la serie I, después de 408 horas de exposición en rociadura de sal, mostraron corrimiento de 1/16 de pulgada a 3/16 de pulgada desde la marca transversal y 7/16 de pulgada de corrimiento de la mancha. Los tratados en la serie II manifiestan 50% de descortezamiento de la pintura, y los tratados en la serie III, manifiestan 2/16 de pulgada a 3/16 de pulgada de descortezamiento desde la línea marcada y 8/16 de pulgada de corrimiento de la mancha. Los paneles tratados en la serie I, después de exposición a la humedad durante 528 horas en la cámara humificadora, mostraron unas pocas burbujas. Los tratados en la Serie II tienen burbujas cuya frecuencia va de mediana a densa; los de la Serie III tienen muy pocas burbujas.

- Los paneles tratados en la Serie I manifiestan 2% de descortezamiento y 70% de fractura en la prueba de formación descrita antes. Los tratados en la serie II manifiestan 12,5% de descortezamiento y 67,5% de fractura; y los tratados en la serie III manifiestan 15% de descortezamiento y 62,5% de fractura. Los paneles tratados en la serie I manifiestan excelente adhesión a la cuchilla. Los tratados en la serie II manifiestan adhesión ligeramente inferior; y los tratados en la serie III, manifiestan adhesión a la cuchilla ligeramente inferior a los de la serie II.

EJEMPLO II

- Se preparó una solución acuosoalcalina que contenía 0,75% de hidróxido sódico, 0,05% de hexahidrox-heptoato sódico, 0,011% de cobalto, agregado en forma de nitrato de cobalto



5. .6H₂O, y 0,002% de hierro, agregado en forma de nitrato férrico .9H₂O. Una serie de paneles de acero revestidos en zinc bañado en caliente, del tipo que se ha descrito antes, se limpiaron en un limpiador convencional titanatado y se rociaron con la solución anterior, a 160°F, para producir un tiempo de contacto de unos 15 segundos con la solución. Se retiraron los paneles y se lavaron con agua caliente, limpia, durante unos 10 segundos. Luego se pasó el metal entre rodillos exprimidores y se le bañó con un enjuague final de cromo que contenía 0,1% de cromo hexavalente y 0,04% de cromo trivalente y estaba ajustado a pH de 4,5 aproximadamente. El tiempo de contacto del enjuague final fue de unos 2 a 3 segundos. Se exprimió en los rodillos el exceso de enjuague y luego se pintaron los paneles con la pintura convencional a base de vinilo para una sola capa.
- 10.
- 15.

- Se preparó una segunda solución que contenía 0,75% de NaOH y 0,05% de hexahidrox-heptoato sódico. Otra serie de paneles, limpiados de la misma manera, se revistieron por rociado con esta solución, siguiendo los procedimientos expuestos antes, y luego se pintaron de modo semejante con la misma pintura.
- 20.

- A continuación se preparó una serie de composiciones que contenían 0,75% de NaOH, 0,011% de ion de cobalto y 0,002% de ion férrico, más 0,05% de los diversos agentes secuestradores que se exponen en la Tabla que sigue entre las composiciones de la serie III. Paneles de zinc limpiados del mismo modo con cada una de estas soluciones se revistieron por rociado
- 25.



y se pintaron utilizando idénticos procedimientos que en los casos anteriores.

5. Paneles de cada una de las tres series descritas antes se sometieron a pruebas de corrosión por rociado de sal, a pruebas de humedad, a pruebas de adhesión a la cuchilla y a pruebas de formabilidad, y cada una de ellas se efectuó en condiciones idénticas a las descritas en el Ejemplo I, salvo las indicaciones de la Tabla. Los resultados de estas pruebas están expuestos en la Tabla II.



TABLA II

	Serie	Baño	Rociadura de sal, 336 horas	Humedad 504 horas	Forma	Adhesión
5.	I	0,75% de NaOH 0,05% de secuestrador de CaFeMg 0,011% de cobalto 0,002% de Fe ³⁺	10	VF 9.5	10	10
10.	II.	0,75% de NaOH 0,05% de secuestrador de CaFeMg	0 - 2	VF 9-9.5	10	10
15.	III.	La misma composición que en la Serie I, salvo que cada una contiene 0,05% del secuestrador especificado				
20.		Acidos dicarboxílicos				
25.						



TABLA II (Continuación)

Serie	Baño	Rociadura de sal, 336 horas	Humedad 504 horas	Forma	Adhesión
5.	1. Acido maléico	10	VF 9-9.5	2.5% de fractura	10
	2. Acido tartárico	10	10	5% de fractura	10
10.	3. Acido fumárico	10	VF 9-9.5	10	10-9
	Aminoácidos				
15.	4. Glicina	0-3	10	10	10
	Acidos hidroxicarboxílico				
20.	5. Acido cítrico	10 Mancha 1/16"	VF 9.5	10	10-9
	6. Acido glucónico	10	VF 9.5	0,5% de descortezamiento	10-9
25.	7. Acido láctico	10	VF 9.5	0,5% de descortezamiento	10-9



TABLA II (Continuación)

Serie	Baño	Rociadura de sal, 336 horas	Humedad 504 horas	Forma	Adhesión
5.	Hidroxi- aldehido				
	8. Acetil- acetona	0-1 Mancha 2/16"	VF 9.5	10	9
10.	Hidroxi- lípido				
	9. 1,2- etan- diol	10	10	10	10
15.	10. Sorbi- tol	0-1	VF 9.5	0,05% de descorte- zamiento 2.5% de fractura	10-9
20.	Acido car- boxílico fenólico				
	11. Acido salicí- lico	0-1 Mancha 2/16"	VF 9.5	10	9
25.	12. Acido ftálico	0-2	VF 9.5	0,5% de fractura	9-8



TABLA II (Continuación)

Serie	Baño	Rociadura de sal, 336 horas	Humedad 504 horas	Forma	Adhesión
5.	Acido aminocar- boxílico				
10.	13. Acido etilen- diamin- tetraa- cético (de la Dow Che- mical)	10	VF 9.5	10	10
15.	Mancha de fractura de descorte- zamiento				
20.	Acidos polia- mínicos				
25.	14. Fosfonato de dieta- nolamino- metano (Quester PFW A.R. Hass Che- mical Com- pany)	10	VF 9.5	10	10
30.	Varios Maracard N C (Marathon div. de la American Can Co.)	10 Mancha 1/16"	10	10	10



TABLA II (Continuación)

Serie	Baño	Rociadura de sal, 336 horas	Humedad 504 horas	Forma	Adhesión
5.					
10.		El produc- to anterior es una mez- cla compleja de las sales de ácidos lig- nosulfúnicos de peso mole- cular bajo y las sales de ácidos carboxí- licos e hidro- xicarboxílicos derivadas de los hidratos de carbono producidos en la elaboración de pulpa de ma- dera.			
15.					
20.					



EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra el efecto de la presencia de varios iones metálicos separados en las soluciones de este invento. Se preparó una solución que contenía 3% de hidróxido sódico y 0,2% de hexahidro-heptoato sódico. A esta solución

5. se añadieron, para preparar soluciones de tratamiento, cantidades variables de los iones metálicos separados que se indentifican en la Table III que sigue. Unos paneles de zinc del tipo que se ha descrito antes en el Ejemplo I se revistieron por rociadura con cada una de las soluciones de tratamiento, en
10. condiciones idénticas a las especificadas en el Ejemplo I, y luego se pintaron con el mismo sistema de pintura que se ha descrito en el Ejemplo I. A continuación, los paneles pintados se sometieron a las diversas pruebas que se describen en el Ejemplo I. Los resultados de estas pruebas están expuestos
15. en la Tabla III.



TABLA III

Baño	Rociadura de sal, 504 horas	Formación	Adhesión	
5.	Composición A + 0,042% de Sn ⁺⁴ en forma de SnC ₄ ⁻ 6H ₂ O	0 - 2	7.5% de fractura	10
10.	Composición A + 0,042% de Ag en forma de AgNO ₃	0 - 4	17.5% de fractura	10-9
	Composición A + 0,042% de MN en forma de nitrato de manganeso	0 - 2 Mancha 4/16"	2.5% de fractura	10
15.	Composición A + 0,042% de Cd en forma de Cd(NO ₃) 2 ⁴ H ₂ O	0 - 1 Mancha 5/16"	2.5% de fractura	10
20.	Composición A + 0,042% de Ti en forma de Tio ₂	0 - 1 Mancha 6/16"	2.5% de fractura	10
25.	Composición A + 0,042% de Ce en forma de nitrato de cerio	0 - 1 Mancha 5/16"	2.5% de fractura	10
30.	Composición A + 0,042% de Fe ⁺² en forma de FeCl ₂ ·4H ₂ O	0 - 1 Mancha 3/16"	10	10



TABLA III (Continuación)

Baño	Rociadura de sal, 504 horas	Formación	Adhesión
5. Composición A + 0,042% de Mg o $Mg(NO_3)_6H_2O$	0 - 1 Mancha 2/16"	10	10
10. Composición A + 0,042% de V o V_2O_5	0 - 1	5% de fractura	10
Composición A: 3% de NaOH y 0,2% de CaFeMg			



EJEMPLO IV

5. Este ejemplo ilustra el efecto de la presencia de combinaciones de iones metálicos en las soluciones de este invento. Se preparó una primera solución que contenía 3% de hidróxido sódico, 0,2% de hexahidroxi-heptoato sódico, 0,008% de ion férrico y 0,042% de ion de cobalto.

Se preparó una segunda solución que contenía 3% de hidróxido sódico, 0,2% de hexahidroxi-heptoato sódico y 0,042% de ion de cobalto.

10. Se preparó una tercera solución que contenía 3% de hidróxido sódico, 0,2% de hexahidroxi-heptoato sódico y 0,008% de ion férrico.

15. Se preparó una cuarta serie de soluciones variables añadiendo iones metálicos, distintos del ion férrico, a la tercera solución; y una quinta serie de soluciones, añadiendo iones metálicos, distintos del cobalto, a la segunda solución.

20. En cada caso, paneles de zinc del tipo que se ha descrito antes en el Ejemplo I se revistieron por rociadura en condiciones idénticas a las especificadas en el Ejemplo I, y luego se pintaron con el mismo sistema de pintura. Los paneles pintados se sometieron a las diversas pruebas que se han descrito en el Ejemplo I. Los resultados de estas pruebas se exponen en la Tabla IV que sigue.



TABLA IV

Serie	Baño	Rociadura de sal, 504 horas	Formación	Adhesión	Aspecto
5.	I 3% de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,008% de Fe ⁺³ 0,042% de Co ⁺²	10	10	10-9	
10.	II 3% de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,042% de Co ⁺²	10 Mancha 1/16"			
	III 3% de NaOH 0,2% de CaFeMg 0,008% de Fe ⁺³	0-1	10	10-9	
15.	IV Baño III + 0,042% de Ag en for- ma de Ag NO ₃	0-2	10	10	
20.	Baño III + 0,042% de Mg en for- ma de Mg (NO ₃) ₂	10 Mancha 1/16"	10	10-9	
25.		0-2 Mancha 6/16"	1% de fractura	10	



TABLA IV (Continuación)

Serie	Baño	Rociadura de sal, 504 horas	Formación	Adhesión	Aspecto
	Baño III + 0,05% de Cd en forma de Cd(NO ₃) ₂	10 Mancha 2/16"	10	10-9	
	Baño III + 0,042% de Sn en for- ma de SnCl ₄	10 Mancha 3/16"	10	10	
	Baño III + 0,042% de Ti en for- ma de TiO ₂	10	10	10	
	Baño III + 0,042% de Sb en for- ma de Sb ₂ O ₅	10 Mancha 1/16"	10	10	
	Baño III + 0,042% de Bi en for- ma de Bi (NO ₃) ₃	0-1	10	9	
	Baño III + 0,042% de Mo en for- ma de Na ₂ MoO ₄	10 Mancha 1/16"	10	9	



TABLA IV (Continuación)

Serie	Baño	Reciudadura de sal, 504 horas	Formación	Adhesión	Aspecto
5.	Baño III + 0,042% de W en for- ma de Na ₂ WO ₄	10	10% de fractura	9	
10.	Baño III + 0,042% de Mn en for- ma de Mn (NO ₃) ₂	10 Mancha 1/16"	10	10	
15.	Baño II + 0,008% de As en for- ma de As ₂ O ₅	0-1	10	10	
20.	Baño II + 0,008% de Ce en for- ma de ni- trato de cerio	10	2.5% de fractura	10	



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones:

5. 1.- Un método para revestir superficies metálicas, con inclusión del zinc y de las aleaciones de zinc, caracterizado por comprender la etapa de aplicar a dichas superficies una solución acuosoalcalina que contiene a lo menos un ion metálico, distinto de un ion de metal alcalino, y un agente formador de complejo, presente en dicha solución en cantidad suficiente para retener en ella dicho ion metálico distinto.

10. 2.- Un método para revestir superficies metálicas, con inclusión del zinc y las aleaciones de zinc, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender la etapa de aplicar a dichas superficies una solución acuosoalcalina que contiene a lo menos un ion de metal alcalino y a lo menos un ion metálico distinto de un ion de metal alcalino, más un agente formador de complejo, presente en cantidad suficiente para retener en la solución dicho ion metálico distinto.



- 3.- Un método para revestir superficies metálicas, con inclusión del zinc y las aleaciones de zinc, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender la etapa de aplicar a dichas superficies una solución acuosoalcalina que
5. contiene a lo menos un ion de metal alcalino y a lo menos un ion de otro metal, elegido en el grupo constituido por la plata, el magnesio, el cadmio, el aluminio, el estaño, el titanio, el antimonio, el molibdeno, el cromo, el cerio, el tungsteno, el manganeso, el cobalto, el ion ferroso y el férrico y el
10. níquel, más un agente formador de complejo, presente en cantidad suficiente para retener en la solución dicho ion de otro metal.
- 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 3, caracterizado en que el citado ion de otro metal está presente
15. en cantidad a lo menos de 0,002% en peso, aproximadamente, por unidad de volumen.
- 5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado en que el citado ion de otro metal es el hierro.
- 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado en que el citado ion de otro metal es una pluralidad de iones e incluye el cobalto.
- 20.
- 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado en que el citado ion de otro metal es una pluralidad de iones e incluye el hierro.
- 25.
- 8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, ca-



caracterizado en que el citado agente formador de complejo se elige en el grupo constituido por el hexahidrox-heptoato sódico, el gluconato sódico y el tetraacetato de etilendiamina.

5. 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que la citada solución se rócía sobre las citadas superficies a temperatura del orden de unos 90°F a unos 200°F.
10. 10.- Un metodo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que la citada solución incluye una pequeña cantidad de un agente tensioactivo compatible.
15. 11.- Un metodo de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado en que la citada solución incluye una cantidad del agente tensioactivo compatible hasta el 5% aproximadamente de la solución.
20. 12.- Un método para revestir superficies metálicas, con inclusión del hierro y el zinc, según la reivindicación 1 caracterizado por comprender la etapa de aplicar a dichas superficies una solución acuosoalcalina que contiene a lo menos un ion metálico distinto de un ion de metal alcalino, más un agente formador de complejo en cantidad suficiente para retener en la solución dicho ion metálico distinto; y la etapa de poner luego en contacto dichas superficies con una solución fosfatante ácidoacuosa, elegida en el grupo constituido por las soluciones de fosfato de zinc y las soluciones de fosfato alcalinometálico.
- 25.



13.- Un método para revestir superficies metálicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 DIC. 1966

p.a.

JAIMESERNA
[Handwritten signature]
Firmado: JOSE RODRIGUEZ