

P - 38.410

O.L.P. 335

6 JUN 1968



353799

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CYRIL G. MATTHEWS & RICHARD G. MATTHEWS

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 931 Queen Anne Road, Teaneck, Nueva Jersey
y 1304 West Chicago Boulevard, Walltownship-
Sea-Girt P.O. Nueva Jersey, respectivamente
ambos en Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN SUSTRATO DE METAL"
(Clase Internacional C23c)

1.7.68

- 1 -



JUL 6

La presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato metálico.

5 Los procedimientos convencionales para recubrir o revestir sustratos metálicos con revestimientos de polímeros han encontrado numerosos problemas de adherencia o unión. En la fabricación de ganchos y anillas de alambre coloreados para ropa y ropa interior, tal como vestidos, sostenes y corsés, por ejemplo, puede ser revestido alambre de acero con nylon u otros polímeros en los que se incorporan pigmentos seleccionados que imitan el color del material textil de la ropa, dando un aspecto no metálico muy atractivo. La adhesión de los revestimientos o recubrimientos de polímeros al alambre de acero ha demostrado ser tan difícil hasta ahora que han sido considerados necesarios revestimientos de un espesor de 0,127 mm. para resistir los ensayos convencionales de "niebla salina", y para proporcionar una capa de polímero suficiente para detener el aire y la humedad atmosférica, con el fin de evitar la corrosión de la superficie del alambre situada bajo el polímero.

15 En la técnica de los alambres revestidos o recubiertos con plásticos, la corrosión de la superficie metálica situada bajo el revestimiento de plástico ha sido un problema particularmente difícil por el hecho de que los materiales plásticos, especialmente las resinas termoplásticas, son lo bastante porosos para que en una capa delgada del orden de 0,025 ó 0,050 mm. por ejemplo, la humedad y los gases puedan penetrar hasta el metal de base, causando oxidación, con la consiguiente pérdida de adhesión del plástico y el subsiguiente fallo del revestimiento. La pre-



sencia de óxidos sueltos en los revestimientos metálicos usuales, tales como los revestimientos galvanizados, estañados o cobreados, impide la sólida adherencia necesaria para permitir el conformado o estirado del material una vez aplicado el plástico, de modo que el alambre recubierto de plástico no ha sido satisfactorio para aplicaciones que implican el conformado o estirado subsiguiente. Ciertamente, el estirado de este alambre revestido de polímero según el sistema convencional rasga o rompe por cizalladura el revestimiento de polímero en las hileras de estirado haciendo imposible el densificar o hacer compactos suficientemente estos recubrimientos de polímeros para hacerlos impermeables a los gases o la humedad atmosféricos.

Con las técnicas anteriores de recubrimiento de alambres no podían adherirse revestimientos metálicos adecuados al alambre móvil a altas velocidades de revestimiento económicamente prácticas; por el contrario, se requerían operaciones de revestimiento lentas y de larga duración.

20 RESUMEN

El procedimiento de la presente invención aprovecha el descubrimiento de que el paso del sustrato metálico a través de un baño anódico de limpieza, en el que está incorporada una disolución de ácido crómico que contiene sobre metálico libre, limpia el sustrato separando con gran efectividad el aceite, las ceras, lubricantes y óxidos acumulados, dejando libre una superficie metálica desnuda para las subsiguientes operaciones de recubrimiento, y deja también sobre la superficie metálica una película residual que con-



6

tiene tanto cromo como cobre, que da una unión con adherencia inesperadamente fuerte de los recubrimientos metálicos o de polímeros al sustrato subyacente.

5 La película residual de cobre-cromo es extremadamente delgada, pero su presencia ha sido comprobada por análisis espectrográfico realizado por espectrografía de emisión, demostrándose que el alambre de acero hecho pasar a través de los baños anódicos de limpieza de esta invención contienen desde 0,01 a 0,05% de cromo, y desde 0,01 a 10 0,10% de cobre. Como normalmente habría de esperarse que la limpieza anódica eliminase los iones positivos del alambre móvil, se cree que esta película residual de cobre-cromo puede ser depositada después de que el alambre sale de la polea de salida que la conduce bajo la superficie del 15 baño y suministra el potencial anódico positivo del alambre; una vez que sale de esta polea de salida, el alambre no tiene potencial eléctrico alguno, y permanece sumergido en el baño de limpieza que contiene cobre libre y iones de cromo libres durante un tiempo apreciable, durante el cual se forma, al parecer, sobre la superficie del sustrato metálico, la película de cromo-cobre observada por espectrografía de emisión. 20

Este baño anódico de limpieza de disolución de cromo-cobre es muy útil en los procedimientos para revestir 25 alambre previamente galvanizado, ya que el recubrimiento de cinc parece aceptar la película de cromo-cobre con una unión sólidamente adherente, dando una adherencia desusadamente resistente con los revestimientos apliados después de polímero, o de aluminio, cinc o cobre metálicos.

30 Los recubrimientos de polímeros de sólo dos a

6 JUL.



cinco décimas de milímetro de espesor, cuando son aplicados por el procedimiento de esta invención, suministran una protección excepcionalmente buena, y una vida útil mucho más larga, que los recubrimientos convencionales.

5 Los objetos y ventajas de la invención se deducirán de las propiedades, elementos, combinaciones y procedimientos de trabajo expuestos en la siguiente Memoria descriptiva detallada, en conjunción con los dibujos, en los que:

10 La Figura 1 es un diagrama esquemático de flujo de varias realizaciones alternativas del procedimiento de esta invención.

15 La Figura 2 es un diagrama esquemático del equipo y de las operaciones del procedimiento empleadas en los procedimientos preferidos de la invención para recubrir alambre metálico con revestimiento de polímeros. Y

20 La Figura 3 es un diagrama esquemático similar, fragmentario, del equipo terminal y las operaciones de procedimiento empleadas en otros procedimientos alternativos para aplicar revestimiento metálicos a un alambre que ya ha sido hecho pasar a través de una parte de las operaciones de tratamiento mostradas en los esquemas de las Figuras 1 y 2.

Realizaciones preferidas

25 En el diagrama de la Figura 1 se ilustra una serie de operaciones sucesivas empleadas en varios procedimientos alternativos de la invención, y estas operaciones serán explicadas con detalle más adelante. En la línea de
30 producción ilustrada esquemáticamente en la Figura 2, estas



operaciones sucesivas se muestran como operaciones sucesivas de tratamiento.

5 En el ángulo inferior izquierdo de la Figura 2 se muestra un alambre 10 que proviene de un sistema de alimentación o desenrollamiento, y que pasa sobre una o más poleas 12 de guía. El alambre que avanza atraviesa después una junta elástica 13 lubricadora de entrada, o "escurridora", de espuma plástica, caucho esponjoso o cualquier material elástico deformable, que cierra sustancialmente una
10 abertura de entrada que comunica con el interior hueco de una portahilera 14, que forma un depósito de agua u otro líquido lubricante para la operación de estirado en frío que va a continuación.

15 En el punto opuesto a la abertura de entrada de la portahilera 14, una abertura de salida de la misma tiene fijada sobre sí una hilera 16 finamente desbastada, que tiene, como abertura central que lo atraviesa, una hilera de estirado en frío convergente interiormente. La junta escurridora 13 y el menisco de tensión superficial formado
20 en la abertura de hilera fina de la hilera 16, evitan la pérdida de líquido lubricante de la portahilera 14 a través de sus aberturas de entrada o salida, y el extremo anterior de un nuevo segmento de alambre es afinado con lima a una forma convergente o cónica de diámetro menor para el enfilado o enhebrado inicial a través de la hilera 16.
25

En adelante, ha de considerarse que las expresiones "estirado a través de", "estirado a partir de" o "estirado en" disoluciones de recubrimiento, agua, polímero o suspensiones de monómero o lubricantes líquidos, se refieren al estirado de alambre a través de una hilera que forma
30



la abertura de salida de una portahileras tal como portahileras 14, que contiene el material líquido especificado, a través de la cual el alambre pasa a medida que se acerca a la hilera.

5 Como se muestra en la figura 2, la tensión de estirado necesaria para estirar el alambre a través de la hilera de estirado, reducir su diámetro en varias centésimas de milímetro, o desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 15% o más de su diámetro al entrar, se proporciona
10 por arrastre por fricción del alambre que se hace salir de la hilera de estirado en frío, al pasar en una o más vueltas alrededor de la periferia de un "bloque o cabezal de estirado" 17, que puede ser una polea o guía cilíndrica movida mecánicamente, preferiblemente en forma de una masa
15 gírotoria grande que proporciona el efecto estabilizante de un volante de inercia, para regular la tensión y la velocidad de avance del alambre a través de las fases sucesivas del procedimiento de la invención.

De lamasa o cabezal 17 de estirado, el alambre 10
20 móvil atraviesa una abertura de entrada adecuada y pasa a un depósito 18 de acero inoxidable que contiene un baño "anódico" de limpieza, llamado así porque el alambre 10 se transforma en el ánodo o terminal positivo en una cuba electrolítica que hay en el mismo, siendo el propio depósito
25 metálico 18 el cátodo o terminal negativo. El potencial de corriente continua entre el alambre 10 y el depósito 18 es mantenido en aproximadamente 6 voltios por medio de una batería o fuente de potencial 19, tal como un rectificador comercial de gran rendimiento, que rectifica preferiblemente
30 te un voltaje de entrada de corriente alterna de 110 voltios



6 JUL

5 en una sola fase, variando la corriente de régimen entre
50 y 100 amperios. Como se indica en la Figura 2, la fuente
19 de potencial suministra su potencial positivo de "ánodo"
al alambre 10 por medio de escobillas y anillos colectores
que conectan en paralelo dos poleas que guían el alambre,
una polea de entrada 21 y una polea de salida 22, que están
aisladas y montadas de modo que pueden girar en las paredes
del depósito 18, para conducir al alambre 10 sumergido bajo
la superficie del baño de limpieza anódica a lo largo de casi
toda la longitud del depósito 18.

10 La disolución electrolítica del depósito 18, que produce
resultados altamente satisfactorios, es una mezcla de ácido
crómico con una pequeña proporción de ácido sulfúrico,
y hay sumergidos en ella uno o más bloques 20 de cobre
metálico sólido, para suministrar iones de cobre libres.
15 Los constituyentes preferidos del baño de limpieza anódica
del depósito 18, y el fenómeno que se considera responsable
de la película delgada de cobre-cromo resultante sobre el
alambre 10 una vez que sale del depósito 18, se describen
con más detalle más adelante.

20 Desde el depósito 18, el alambre 10, denominado 10a en
la Figura 2, atraviesa uno o más baños de enjuagado 23 de
agua fresca, preferiblemente de agua corriente circulante,
para separar por lavado el exceso de disolución no adherida
del baño de limpieza anódica. El alambre pasa después,
25 con la denominación de alambre 10b, a través de una fase
de secado por aire, guiado por las poleas 24 de secado,
que llevan al alambre a una polea de guía final 26, que le
alinea para su paso a través de una fase de precalentamiento
30 en una zona o cámara 27 de precalentamiento, de la



6

que entra directamente en una unidad 28 de revestimiento con polímero caliente. En la unidad 28, se introducen grámu
los de nylon en una tolva 29, a partir de la cual descien-
den, atravesando una zona 31 de calentamiento de calenta-
5 miento, a una cámara calentada 32 de recubrimiento con po-
límico fundido.

La película de cromo-cobre recibida o el alambre
10a durante su paso a través del baño de limpieza anódica
en el depósito 18, juntamente con el precalentamiento del
10 alambre en la unidad 27 y el calentamiento del polímero en
la zona 31 y la cámara 32, cooperan al parecer para dar una
unión inesperadamente tenaz y adherente entre el revesti-
miento de polímero y el sustrato de alambre subyacente.

El alambre 10c recubierto de polímero que sale
15 de la cámara 32 de revestimiento, perteneciente a la unidad
28 de revestimiento, lleva una capa caliente y blanda de
polímero, que es solidificada por enfriamiento rápido con
aire, y también por medio de un baño 33 de recirculación
de agua de refrigeración, a través del cual pasa el alambre.
20 Preferiblemente, como se muestra en la Figura 2, el baño 33
de refrigeración tiene la forma de un depósito 34 alargado,
que tiene formadas en los extremos del mismo unas ranuras
36 verticales profundas, alineadas para que el alambre 10c
atraviese el depósito 34 entre las ranuras 36. El agua de
25 refrigeración es tomada de un depósito colector 37 subyacen-
te, por medio de una bomba 38, que la descarga en el depó-
sito 34. El agua del depósito 34 rebosa continuamente a
través de las ranuras 36 y va a parar al depósito colector
37, y es reciclada continuamente por la bomba 38.

30 El alambre 10d enfriado que proviene del baño 34



L 6 JAL

de refrigeración es obligado directamente a dar una o más vueltas alrededor de un "cilindro acumulador" 39, en forma preferiblemente, como el cilindro o cabezal 17 de estirado de una polea o cilindro giratorio grande, pesado, movido mecánicamente, que tiene un considerable momento de inercia y sincronizado con el cilindro 17 de estirado para mantener la tensión deseada en el alambre 10 a medida que atraviesa las fases sucesivas del procedimiento de revestimiento como alambre 10a, 10b, 10c y 10d.

Ventajosamente, los cilindros 17 y 39 pueden estar unidos mecánicamente para girar sincrónicamente, dando un excelente control de la velocidad de avance y de la tensión del alambre 10 a medida que atraviesa las operaciones de recubrimiento mostradas en la Figura 2. El bloque acumulador 39 es preferiblemente de forma cilíndrica, para poder recoger y almacenar provisionalmente el alambre recubierto 10d que va llegando, y de él el alambre puede ser ligado, periódicamente separado y empaquetado para su almacenamiento permanente o su transporte. El alambre que llega que va rodeando al bloque acumulador 39 puede ser conducido alrededor de una polea anexa, y a través de una enderezadora 40 convencional de alambre, si se desea, antes de ser recogido para su almacenamiento sobre el bloque 39, como se muestra en la figura 2.

Alambre revestido con metal

La serie final de fases de revestimiento mostrada en la Figura 3 continúa las fases preliminares llevadas a cabo en las unidades 11 a 22 de la Figura 2, y el alambre 10a que sale del baño de limpieza anódica del depósito 18 corresponde al alambre 10a que entre en el baño 41 de enjua-

6 JUL



5 gado mostrado en el ángulo superior derecho de la Figura 3. Como se explicará de modo más completo en los ejemplos reales que se exponen más adelante, el enjuagado 41 puede ser un enjuagado con agua o un enjuagado preliminar en un baño de sales metálicas. Estructuralmente, corresponde preferi-
10 blemente al baño 23 de enjuagado o lavado mostrado en la Figura 2, en el que el alambre que llega pasa sobre una polea-guía de entrada 42, bajo una polea inmersora 43, que le conduce por debajo de la superficie del baño de lavado o enjuagado, y después sobre una polea-guía 44 de salida, de la que pasa a las fases siguientes del procedimiento de revestimiento.

15 En los procedimientos de revestimiento con metales mostrados en la Figura 3, estas fases subsiguientes implican la inmersión del alambre móvil en uno o más depósitos de lavado químico o electrolítico o disoluciones lubricantes, y por tanto no se requieren ni la operación de secado empleando la polea 24 de secado por aire, ni la unidad
20 27 de precalentamiento. En lugar de ello, una vez que ha atravesado el baño 41 de lavado, el alambre 10a pasa por la garganta de una primera polea 46 de guía, que le alinea con una segunda polea 47 de guía. La distancia sin apoyo del alambre 10e tensado entre las poleas 46 y 47 forma preferiblemente una línea sustancialmente recta, y así es auto-
25 alineado para su paso a través de una serie de ranuras 48, verticales, profundas y alineadas, formadas en divisiones sucesivas que separan los varios compartimentos de un depósito de inmersión 49 de varios compartimentos, que contiene disoluciones de inmersión de sales metálicas, que se
30 describen más adelante de modo más completo. En cada una



de las ranuras 48 puede emplearse un escurridor de espuma de plástico o caucho esponjoso similar a la junta elástica 13, para asegurar un mojado de la disolución de inmersión con el alambre móvil sumergido en la misma, y para minimizar la mezcla de las sucesivas disoluciones de inmersión, cuando los diferentes compartimentos del depósito 49 contienen diferentes disoluciones de inmersión.

Una vez que sale del depósito 49 de inmersión y pasa alrededor de la segunda polea 47 de guía, el alambre 10f revestido de disolución de inmersión pasa sobre una tercera polea de guía 51, después de lo cual es alineado haciéndolo pasar alrededor de una primera polea 52 de contacto catódico, y después, en una longitud libre o si apoyo sustancialmente recta y tensa, a lo largo de un depósito 56 de electrodeposición, hasta alcanzar y rodear una segunda polea 53 de contacto catódico. Las poleas 52 y 53 conectan el alambre 10f a una fuente 54 de potencial de deposición electrolítica de corriente continua de hasta 6 voltios, de gran rendimiento, estando ahora conectado el terminal negativo o cátodo de la fuente 54 al alambre 10f a través de escobillas y anillos colectores adecuados montados sobre los ejes aislados de las poleas 52 y 53, que de este modo están conectados en paralelo, suministrando un potencial electrolítico negativo al alambre. El terminal positivo o ánodo de la fuente 54 está conectado directamente al depósito 56 de electrodeposición, que preferiblemente está provisto de compartimentos con disoluciones independientes, separados por divisiones que tienen formadas en ellos unas ranuras 57 verticales, profundas y alineadas, similares a las ranuras alineadas 48 formadas en las divisiones del de-



5 pósito de inmersión 49. Una vez que ha pasado alrededor
de la polea 52, el alambre 10f puede ser denominado 10g,
como se muestra en la Figura 3, para indicar la zona en la
que atraviesa sucesivamente las ranuras 57 para ser sometido
a las disoluciones y potenciales de deposición electro-
lítica, en los sucesivos compartimentos del depósito 56 de
electrodeposición. Más adelante se darán con detalle ejem-
plos de electrolitos y bloques de los metales de los áncodos
58, 59, 61 y 62 colocados en diferentes compartimentos del
10 depósito 56 de electrodeposición.

15 Como en el depósito de inmersión 49, puede haber
montadas juntas elásticas de escurrido, de caucho esponjo-
so, en las sucesivas ranuras de separación 57 del depósito
56, para minimizar el mezclado de diferentes electrolitos
en diferentes compartimentos del depósito 56.

Puede emplearse cualquiera de los depósitos 49 ó
56, ó ambos, como se explicará más adelante con más detalle.

20 Después de salir del depósito 56 de deposición
electrolítica, el alambre 10g revestido electrolíticamente
pasa alrededor de una segunda polea 53 de contacto catódico,
como se ha descrito anteriormente, y de aquí preferible-
mente atraviesa una segunda portahileras 63 de estirado,
que contiene un depósito de lubricante o un polímero o emul-
sión de monómero que serán descritos después con más deta-
25 lle, y provista en su abertura de salida de una hilera de
estirado 64, reductora, similar en todos los aspectos a la
hilera 16 de la Figura 2. El estirado a través de la hile-
ra 64 asegura un diámetro final uniforme del alambre 10g,
pule su acabado, y deja sobre el mismo una película delgada
30 final de lubricante, que da un aspecto brillante y protec-

6 JUL.



ción contra la corrosión atmosférica. De la hilera 16, el alambre acabado 10h es enrollado sobre un bloque acumulador 66, similar al bloque 39, y que está provisto, si se desea de una enderezadora 40 de alambre anexa.

5

Líquidos de limpieza, inmersión
y deposición electrolítica.

10

Los procedimientos de revestimiento de la invención se describen en la presente Memoria en lo que respecta a su empleo como procedimiento continuo en línea de revestimiento de alambre, incluyendo el estirado del alambre metálico, aunque ha de entenderse que la invención estudia también el revestimiento de metales en chapa o banda, en cuyo caso se emplean medios adecuados de laminación en lugar de las hileras de estirado empleadas en el estirado del alambre. Es válido también para materiales férreos y no férreos.

15

20

Como se muestra en los esquemas de las Figuras 1 y 2, un alambre de acero, desnudo o galvanizado, es suministrado o desenrollado desde un sistema 11 de suministro y es sometido a la Operación 1 del procedimiento, que consiste en estirar el alambre a través de una hilera 16 adecuada de estirado en frío en un estirado en el jabón, aceite o lubricante usual de estirado, o tirar de él a través de rodillos o cilindros de estirado a secciones rectangulares sin ningún lubricante, o a través de cilindros tundidores, para desprender las costras u óxidos. El propósito de este estirado o laminación en frío inicial es desprender cualquier óxido u otro depósito y calentar el alambre. Se

25

30



ha comprobado que el calor así generado ayuda a la limpieza y el revestimiento de la Operación 2. Este estirado inicial reduce también el diámetro del alambre, y "estabiliza" el revestimiento de cinc en alambre galvanizado, haciéndolo más denso y uniforme.

La Operación 2 consiste en enfriar el alambre en un baño de limpieza anódica en el depósito 18, que contiene una disolución de ácido crómico en proporción adecuada, y aproximadamente 1% - 2% de ácido sulfúrico libre, en el que es introducido cobre en forma de metal sólido (no de sal), siendo colocado preferiblemente el cobre 20 en el fondo del depósito. Se ha comprobado que la cantidad de cobre desprendido y puesto en disolución a partir de los bloques 20 de cobre sumergidos, está determinada por la concentración del ácido presente. Por tanto, cualquier reposición del baño con más ácido crómico ha de ir acompañada de la adición de 1% ó 2% de ácido sulfúrico.

La característica normal de una disolución de cromo desprovista de cobre es que el cromo no reacciona con el hierro dejado al descubierto por limpieza. Sin embargo, la presencia de esta pequeña cantidad de cobre metálico actúa al parecer como agente o catalizador de entrecruzamiento, con el resultado de que el cromo activado por cobre reacciona con el hierro al descubierto, y deja una película continua de compuesto o aleación de cromo sobre la superficie de la base de alambre de acero.

Aunque puede ser obtenido un depósito de aleación de cromo y cobre por simple inmersión del alambre limpio, el procedimiento se acelera trabajando con un amperaje superior al recomendado normalmente para la limpieza anódica.



de un tamaño y tipo dado de material, que da aparentemente como resultado la formación de la aleación o compuesto deseado de cromo-cobre en forma de una capa o depósito delgado, durante el tiempo en que el alambre limpiado es sumergido en la disolución de limpieza mientras pasa desde la
5 segunda polea 22 de guía conectada eléctricamente hasta la salida del baño 18 de limpieza, como se muestra en la Figura 2.

El depósito o película es tan adherente que no solo no se desprende por frotado o lavado, sino que es dúctil hasta el punto de que puede ser inmediatamente estirado, laminado o deformado de otra manera sin dejar al descubierto el metal de base. Y, lo que es más importante, aparentemente reacciona instantáneamente con la mayoría de los
10 metales en disolución, formando aleaciones de esos metales. Estos metales pueden ser seleccionados en función de propiedades y características particulares de trabajo. Pueden ser depositados, por ejemplo, estaño, plomo o metales antifricción similares, para permitir el estirado o la laminación. Pueden disponerse aleaciones de níquel, manganeso, aluminio u otras aleaciones de temple superficial para conseguir dureza o resistencia a la abrasión o al calor.
15 Así se hacen posibles revestimientos conductores o no conductores, eléctricamente. Si se desea un revestimiento de plástico, puede ser aplicado por extrusión al alambre a la velocidad de acabado, como se muestra en la unidad 28 de la Figura 2, con una excelente adhesión en la unión.

Por tanto, el revestimiento en forma de película es en efecto un revestimiento de conversión, hecho posible por el descubrimiento de que pequeños tantos por ciento de
20
30



6 JUL

5 cobre disuelto en una disolución convencional de ácido crómico actúa como catalizador para la deposición de una capa delgada de aleaciones o compuestos de cromo-cobre sobre hierro o acero, de forma similar a la observada en un baño de sales de cobre sólo. Esto no tiene lugar cuando el cobre no está presente en la disolución de limpieza.

10 Volviendo a la Figura 1, la Operación 3 consta de un lavado o enjuagado en agua del alambre a medida que sale del depósito 18 de limpieza. Es importante que este lavado sea completo en todo el alambre, ya que las trazas de la disolución líquida de ácido crómico y ácido sulfúrico son muy destructivas para el revestimiento y para el metal de base.

15 En el procedimiento que se muestra esquemáticamente en las Figuras 1 y 3, la Operación 4 consiste en hacer pasar el alambre a través de un depósito 49 de inmersión, que contiene una disolución, preferiblemente saturada, de una sal metálica adecuada que reacciona con la película de compuesto o aleación de cromo. Para poner a la disolución en contacto íntimo con la superficie del metal, y asegurar sobre la misma un depósito de metal procedente de la disolución de inmersión, se emplean frotadores o mojadores de caucho, formados preferiblemente de almohadillas de espuma de caucho sujetos, para mojar o empapar el alambre que pasa a través de las ranuras 48. La disolución de sal metálica así empleada dependería de la película de base y del metal que se desee en las operaciones subsiguientes y en el uso final. Para revestimientos de acero, tanto decorativos como protectores, se ha comprobado que una película aleante de aluminio y cinc es muy deseable para la mayoría.

20

25

30



de las aplicaciones que implican un estirado o conformado subsiguiente. El aluminio, por sí mismo, reacciona demasiado lentamente, y el cinc, por sí sólo, es demasiado frágil. La combinación de los dos da como resultado un depósito reactivo rápidamente con excelente ductilidad. La película de aleación parece tener excelentes propiedades a una relación de 50% - 50% de las disoluciones de las sales de los dos metales. Dividiendo el depósito 49 en compartimentos separados que contienen diferentes disoluciones, como se muestra en la Figura 3, ésta película puede ser aplicada inicialmente a un alto contenido de cinc y bajo contenido de aluminio, y puede terminar con aluminio virtualmente puro en la superficie exterior de la película, si se desea. Además, si sólo ha de emplearse un paso subsiguiente en el laminado o estirado en frío en la hilera 64 de estirado, a partir de este baño puede formarse una película extremadamente dura y no obstante flexible, colocando en él cualquiera de los ácidos empleados como electrolitos para la anodización de aluminio.

La electrodeposición en el depósito electrolítico 56 puede ir a continuación del depósito 49 de inmersión como se describe con más detalle en los ejemplos que siguen.

Operación 5a. Si en la hilera calibradora 64 se hace un sólo paso de estirado, y es aceptable un acabado de aluminio para el uso final, el baño ácido citado en la Operación 4 puede ser empleado como "lubricante" en la operación de estirado, pasando el alambre a través del mismo en la portahileras 63. Esto no se recomienda si ha de aplicarse un revestimiento posterior de plástico, ya que el arrastre de sales no da una base firme para el plástico, e



impide las posibilidades de entrecruzamiento de este revestimiento con el metal de base. Se ha comprobado que el ácido mejor, y el que se recomienda en este caso, es una disolución de dicromato de sodio a aproximadamente 1% en peso.

5

Operación 5b. Si se desea un sólo paso de estirado en la hilera 64, y ha de obtenerse un acabado con fines de decoración y de protección, y para unir un revestimiento posterior de plástico, se emplea una película de aleación de aluminio-cinc, y en el estirado se emplea como lubricante un baño de agua precedido de un lavado con agua (que no se muestra) para separar las sales sueltas arrastradas de la Operación 4. Sin embargo, a esto es preferible la aplicación de un segundo baño que va inmediatamente después del tratamiento con aluminio-cinc en el depósito 49. La película de aluminio-cinc es "anódica" con respecto al metal de base de la tabla de metales de la Serie galvánica o electroquímica, y las aleaciones actúan entre sí produciendo corrosión por electrolisis, y por tanto la resistencia a la corrosión se mejora aplicando una película "catódica" en un segundo depósito de inmersión (que no se muestra), y, de las muchas que son altamente reactivas, se ha comprobado que una que es muy decorativa y protectora es una combinación de estaño y níquel. En este caso se recomienda una proporción de aproximadamente 65% de estaño y 35% de níquel con respecto al contenido de metales de las sales empleadas. El estirado en frío que sigue a este baño puede ir a continuación de un lavado o enjuagado con agua (que no se muestra), o con agua en la portahileras 63, o a través de un lavado o enjuagado diluido de cloruro es-

10

15

20

25

30



tannoso o sulfato estannoso, con una emulsión en agua de un plástico adecuado en la portahilera 63. El líquido arrastrado una vez que la sal de metal ha sido empapada, y que se ha empleado en el enjuagado, sirve al parecer para catalizar la emulsión del material plástico, y es un auxiliar en su unión a la película metálica, y los monómeros de plásticos tales como la caprolactama son aparentemente polimerizados en cierto grado, quizás a causa del calor y la presión inducidos por el estirado en frío en la hilera 64. La adición de pequeñas cantidades de cobre al baño de estaño-níquel da un color dorado simulado, siendo efectivo aun sólo en un 2%.

Operación 5c. En el caso de que se desee más de un paso de estirado en frío, puede ser empleado cualquiera de los dos métodos, o ambos, que se indican a continuación: uno de ellos, empleando un número de pasos a través del baño u Operación 5a, y terminando con el baño de la Operación 5b, y el otro al contrario.

Naturalmente, todos los pasos intermedios han de ser de estirado en agua, y no ha emplearse ácido libre en absoluto.

Operación 6. Puede ser obtenido un producto altamente satisfactorio para muchas aplicaciones con el producto que procede de las Operaciones 5b y/o 5c. No obstante, si se desean características de color habrá de ser aplicada una película de plástico más gruesa. Los revestimientos más gruesos de plástico pueden ser deseados también para dar más protección. En estos casos puede emplearse un recubrimiento en fusión u operación de extrusión en serie como se muestra en la Figura 2. En este caso puede omitir-



se el estirado en frío final, como en la Figura 2. El tipo de emulsión en la portahilera final, si la hay, ha de ser tal que su película se combine químicamente con el tipo de plástico empleado en la película superior. Si no se dispone de este tipo, el último paso de estirado en frío ha de hacerse en agua y ha de introducirse en el revestimiento superior un estabilizante metálico, catalizador, pigmento o sustancia similar adecuada, para obtener el enlace entrecruzado o reticulación con la película metálica aplicada en último lugar.

Ha de señalarse que la disposición de los depósitos, hileras de estirado, juntas elásticas empapadoras de caucho, extrusoras de plástico, soporte de desenrollamiento, y máquina de recogida, mostrados esquemáticamente en las Figuras 2 y 3, siguen las prácticas conocidas en el estirado y revestimiento de alambre. En el caso de la banda o chapa, se emplean cilindros adecuados en lugar de las hileras 16 y 64 de estirado en frío, según procedimientos conocidos.

Todos los revestimientos producidos por este método han de dejarse endurecer con el tiempo, durante 24-48 horas, antes de someterlos a ninguna operación de conformación o a la acción de los agentes atmosféricos.

A continuación se expone un resumen de las ventajas del procedimiento de la invención.

Antes de la aplicación de cualquier revestimiento es necesaria una limpieza. Han de ser eliminados los compuestos de estirado aplicados normalmente, es decir, las parafinas o ceras, jabones y grasas. Esta puede ser una operación lenta comparada con el estirado en frío. Como



5 en el método de la presente invención la limpieza se hace en la hilera inicial y las superficies se mantienen limpias a través de los varios estirados, es evidente que la velocidad de acabado es mayor que si el alambre tuviera que ser limpiado en la hilera final.

En las operaciones comerciales actuales el revestimiento de alambre y chapa se hace como operación independiente del estirado en frío. En el método de esta invención se hace todo en la misma operación.

10 Por medio de una limpieza apropiada, un diseño adecuado de los depósitos y un control adecuado, se ha comprobado que es posible limpiar y revestir en el mismo depósito 18 con el método de esta invención, y otras ventajas comprenden la capacidad de producir revestimientos no porosos en películas más delgadas que las que podrían haberse
15 aplicado por otro método, y la producción de revestimientos a velocidades de estirado de alambre, en lugar de a las velocidades comerciales de estañado, galvanizado, etc.

20 Además de las ventajas en los costes de operación citadas anteriormente, es evidente que, en lo referente a los materiales, se emplean sales metálicas de bajo coste solubles en agua, en lugar de los metales raros, empleados como baños fundidos de control caro, o ánodos de elevado coste, en otros procedimientos de recubrimiento.

25 La eliminación de los ácidos libres en el sistema tal como se utiliza normalmente en la electrodeposición, excepto cuando se emplea el depósito 56 de electrodeposición no sólo elimina los gastos del ácido, sino que también contribuye a minimizar el lavado. De este modo se evita
30 también el peligro de que, o bien el revestimiento o el metal



de base, se hagan frágiles por la acción del ácido.

En la práctica se ha observado que, con un buen sistema de limpieza, las velocidades mayores dan como resultado una mejor deposición de metal y mejores revestimientos. Se cree que esto se debe, no sólo a la presión adicional y al calor adicional de fricción creados por el aumento de velocidad, sino también por la electricidad estática formada por el alambre que atraviesa las juntas elásticas de caucho muy ajustadas.

Otra observación es que los revestimientos, así como la capacidad de estirado en agua, tienen el efecto de añadir "aislantes" del calor en las hileras de estirado, de modo que éstas permanecen a temperatura ambiente sustancialmente. Las películas producidas por los procedimientos de esta invención son tan fuertes que aunque una hilera sea rayada por una rebarba u otra imperfección del metal de base, no hay generalmente fractura en el revestimiento protector de metal que está siendo aplicado. Por lo tanto, pueden obtenerse resultados físicos mejores gracias a la menor deformación causada a la superficie del metal de base, cuando se emplea el método de estirado en frío de esta invención. Esto es muy deseable en el tratamiento de alambres tales como hilos de enristrar, nervios de cubiertas, muelles de válvulas, alambre para instrumentos musicales, etc.

Pueden ser depositadas aleaciones de metales a partir de sales en disolución, aleaciones que no hubieran podido obtenerse por un método de deposición electrolítica o de baño fundido.

Todos los acabados comerciales aplicados hoy día al acero son o bien anódicos o catódicos galvánicamente con



5 respecto al metal de base en la Serie galvánica, y por tanto son de aplicación y vida útil limitadas. Los revestimientos de la invención, como son tanto anódicos como catódicos, son superiores para muchas aplicaciones. Se espera que ésto elimine la necesidad de recubrir electrolíticamente las piezas una vez formadas, como se hace convencionalmente con fines protectores en muchas aplicaciones del alambre y el fleje.

10 Pueden obtenerse películas extremadamente delgadas y aún no porosas de metales preciosos, a velocidades de estirado en frío, y de calidad muy superior a la producida por los procedimientos normales de deposición electrolítica. Además, estos baños de sales metálicas pueden ser sulfatos, nitratos o cloruros inocuos, en lugar de los baños tóxicos de cianuro que se emplean normalmente.

15 Siguiendo este mismo procedimiento puede ser estirado en frío alambre de latón, empleado para pasadores, ganchos y corchetes de seguridad, para dar un aspecto simulado de capa de niquelado electrolítico, y evitar el gasto actual de la deposición electrolítica después de dar forma a la pieza.

20 En el caso de las películas de plástico gruesas, es decir, de más de 0,013 mm., se ha comprobado que, dentro de los límites de alargamiento del revestimiento tal como se aplica, se prestan a un estirado adicional. Este estirado después del revestimiento aumenta la resistencia a la tracción, la dureza y la densidad de estas películas, de igual modo que en las fibras de plástico de "monofilamentos" con orientación molecular. El nylon así tratado, por ejemplo, se ha hecho tan poco poroso que no acepta un colorante.



Se ha comprobado también que las partículas metálicas tales como un "pigmento" de polvo de aluminio distribuido en toda la masa del revestimiento exterior de plástico, produce al parecer un enlace químico o molecular en la interfase con la película subyacente de cromo-cobre, mejorando aún más la unión tenazmente adherente entre el revestimiento de plástico y el sustrato de alambre metálico.

Los sustratos revestidos de película con un revestimiento exterior grueso de plástico pueden ser soldados por calor consigo mismos o con materiales textiles porosos tales como algodón, lino, y otros plásticos, etc. Esta soldadura por calor puede eliminar las costosas operaciones de cosido, sin que se pierda su adhesión al metal de base.

En este procedimiento puede ser revenido alambre o fleje de alto contenido de carbono, hasta un grado comparable al del material comercial revenido al aceite. El tratamiento en frío, después del revenido, por estirado o laminación, aumenta el límite aparente de elasticidad y la resistencia a la tracción, mejorando más aún el revenido que ha tenido lugar en el baño de limpieza. En este tratamiento del alambre de alto contenido de carbono es importante que la concentración de ácido sulfúrico sea mantenida en 1% o menos, para evitar que el acero se haga frágil. Esto evita la costosa operación adicional, actualmente empleada en la que son necesarias grandes cantidades de calor para el temple y revenido. También elimina la necesidad de normalizar o liberar de tensiones a los muelles después de formarlos, y por tanto evita no sólo el coste de esta operación sino que también evita el deterioro, de los revestimientos.



de plástico ya aplicados a estos muelles.

Revestimiento de alambre galvanizado

5 Cuando el alambre galvanizado caliente es sometido al procedimiento de revestimiento con nylon ilustrado en la Figura 2, la película de cromo-cobre aplicada al alambre en el depósito 18 de limpieza anódica permite conseguir una unión desusadamente tenaz y adherente de la capa de nylon suprayacente al sustrato metálico subyacente revestido de película. La unión entre el metal y el plástico es tan desusadamente fuerte que el plástico permanece adherido realmente a los extremos cortados por cizalladura del alambre revestido una vez que ha sido transformado en ganchos y corchetes separados entre sí, dispuesto para ser cosido sobre cintillas para hilvanar prendas de vestir.

10 Los corchetes de alambre de acero galvanizado y revestido con nylon formados a partir de alambre revestido producido por las técnicas de la presente invención, y cosidos a cintillas de muestra, han sido sometidos al ensayo de exposición a la acción de una niebla salina, prescrito por la Especificación Federal 141, método 811, empleando una niebla salina del 20%, durante un período de 96 horas. Estos corchetes de alambre revestido con nylon blanco se mantuvieron de color blanco brillante, sin mostrar señal alguna de corrosión, formación de herrumbre ni descoloración en ningún punto. Incluso los extremos cortados del alambre transformado en estos corchetes no muestran indicio alguno de corrosión, y los dobleces o curvados bruscos de los corchetes, en los que el revestimiento de nylon había sido estirado hasta un espesor pequeño, revelan que el alambre subyacente no tenía señal alguna de herrumbre o corrosión. En

15

20

25

30



este ensayo, una cinta de comparación provista de ganchos convencionales de alambre fueron sometidos al mismo ensayo de 96 horas expuestos a la niebla salina, y todos los ganchos mostraron una intensa formación de herrumbre, y habían manchado la tela intensamente.

Disolución del baño de limpieza anódica

En los varios procedimientos descritos en la Memoria e ilustrados esquemáticamente en los dibujos, en el baño de limpieza anódica de la Operación 2, en el depósito 18, se emplea preferiblemente una disolución acuosa de las siguientes sustancias (en partes en peso):

15	0,27 partes de ácido sulfúrico concentrado de 66° Baumé:	: 0,16%
	26,90 partes de "ácido crómico en escamas" BFC, CrO3 de una pureza de 99,75%, vendido por la Essex Chemical Corporation:	: 16,34%
20	137,50 partes de agua	: 83,50%
	Total	100,00%

En el aparato mostrado esquemáticamente en la Figura 2, el depósito 18 tiene aproximadamente 3 metros de largo, y está lleno con aproximadamente 70,7 litros de esta disolución, hasta una profundidad de aproximadamente 15,24 cm., lo que da un área grande de la sección transversal para el alambre que ha de pasar por debajo de las poleas 21 y 22, bajo la superficie de la disolución del depósito 18.



6 JUN

5 En la práctica, la intensidad de corriente que atraviesa el depósito 18 disminuye lentamente, y, para reponer las concentraciones de ácido crómico y de sulfúrico en el depósito 18, esta corriente ha de ser mantenida entre 50 y 75 amperios en el depósito 18 de tres metros que se muestra en la Figura 2. Cuando la corriente de limpieza anódica del depósito 18 desciende a 40 amperios o menos, el plástico aplicado en la unidad 28 de revestimiento puede no adherirse adecuadamente al alambre 10c. Esto mismo ocurre cuando esta corriente aumenta a 90 amperios o más para la longitud aproximada de tres metros de alambre que atraviesa el depósito 18. Se considera que el intervalo preferido de 50 a 75 amperios se relaciona con las concentraciones óptimas de los ácidos crómico y sulfúrico, dando el revestimiento más efectivo de la película de cromo-cobre sobre el alambre 10a, lo que aparentemente tiene lugar mientras el alambre pasa de la polea 22 de salida a la salida del depósito 18 de limpieza.

10 Los ejemplos siguientes de productos de alambre de acero provistos de revestimientos altamente satisfactorios de plástico o de metal, aplicados por medio de los procedimientos de esta invención, sirven para ilustrar el empleo de estos procedimientos para aplicar diferentes tipos de revestimientos.

25 Ejemplo I

Un alambre de acero galvanizado en caliente, con bajo contenido de carbono, de Grado AISI C1008, de galga 20, o con diámetro de 0,88 mm., es estirado en una operación continua de revestimiento de tipo comercial mostrada en la figura 2, a través de una hilera 16 de diamante, que



5 tiene un diámetro interior nominal de 0,77 mm., con agua como lubricante en el portahileras 14. El alambre atraviesa el baño de limpieza anódica del depósito 18, de ácido crómico y ácido sulfúrico como se ha especificado arriba, que contiene bloques 20 de cobre metálico libre sumergidos en él, y con una corriente mantenida a través del baño 18 entre 50 y 75 amperios mientras está sumergida en él una longitud del alambre móvil de aproximadamente tres metros. Después de un lavado con agua en el baño 23, el alambre es secado por aire y precalentado en la unidad 27, y atraviesa la cámara 32 de revestimiento de la unidad 28 de revestimiento con polímero calentado, en la que una capa de nylon fundido se adhiere a la superficie del alambre. Después de un enfriamiento por aire y un enfriamiento por agua en el baño 33, se aplica al alambre por frotamiento un revestimiento de cera protectora de silicona, y se enrolla en un cilindro acumulador 39, todo tal como se muestra en la Figura 2. El diámetro comercial final del alambre puede seleccionarse entre los valores 0,77 mm., 0,81 mm., 0,84 mm., ó 0,88 mm.

Ejemplo II

25 En la línea de producción mostrada en la Figura 3, un alambre de acero galvanizado en caliente, de Grado AISI C 1008, y de bajo contenido de carbono, con un diámetro de 1,04 mm., es estirado en operación continua a través de una hilera de estirado en frío de diamante con un diámetro interior nominal de 0,94 mm. El alambre es enrollado dos vueltas alrededor del bloque o cabezal de estirado 17, para suministrar la carga de tracción para el estirado en frío en la hilera 16, y después se enrolla dos vueltas al-



rededor de las poleas 21 y 22 para hacerle dar dos pasos a través del depósito de limpieza 18, que contiene la misma disolución de limpieza-revestimiento especificada en el Ejemplo I. El alambre atraviesa después dos lavados con

5 agua, en los baños 23 (Figura 2) y 41 (Figura 3), y después sin pasar por el depósito 49 de inmersión, el alambre atraviesa el depósito 56 de electrodeposición de varios compartimentos, que contiene una disolución acuosa de sulfato de

10

Sulfato de aluminio	1000 gramos
Sulfato de cinc	500 gramos
Agua	<u>2000 gramos</u>
Total	3500 gramos

Durante su paso a través del depósito 56 de deposición electro-lítica, el alambre es sometido a una corriente de elec-

15 trolisis de aproximadamente 8 amperios a un voltaje de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4 voltios, en corriente continua. Después, el alambre entra directamente en el portahileras 63 de estirado en frío, que contiene, como lubricante de estirado, la siguiente disolución:

20

Cloruro estannoso	120 gramos
Monómero de caprolactama	120 gramos
Agua	<u>945 gramos</u>
Total	1185 gramos

25 La hilera de diamante de estirado en frío tiene un diámetro interior nominal de 0,81 mm., y la operación final de estirado en la misma produce alambre de ese diámetro, con un revestimiento de aleación de aluminio-cinc, estirado en frío, sobre el mismo, que tiene un color "plateado" atractivo.

30

Aparentemente, la caprolactama es polimerizada en cier-



to grado por el calor y la presión de la operación final de estirado en frío, dando una película exterior protectora tenaz sobre el alambre acabado.

Ejemplo III

5 Bajo las mismas condiciones especificadas en el anterior Ejemplo II, los baños de lavado o enjuagado de agua pura fueron sustituidos por dos baños de inmersión que contenían la disolución o baño electrolítico de sulfato de aluminio y sulfato de cinc especificada en el Ejem-
10 plo II, sin que fuera aplicada corriente alguna de electro- lisis en estos baños preliminares de inmersión. Esta in- mersión preliminar en la disolución electrolítica forma al parecer una película conductora sobre la superficie exte-
15 rior del alambre, directamente sobre la película de cromo- cobre aplicada en el baño 18 de limpieza anódica, y por e- llo en este ejemplo, manteniendose inalteradas todas las demás condiciones, se observó que la corriente de electro-
20 lisis aumenta en promedio unos 15 amperios, lo que da un color final de aspecto aún más "plateado" sobre el alambre acabado.

Ejemplo IV

 En las mismas condiciones especificadas en el Ejemplo II anterior, un alambre de acero brillante, no gal-
25 vanizado, del mismo diámetro, se hizo pasar a través de todas las operaciones de tratamiento indicadas en dicho ejem- plo, empleando dos baños 23 y 41 de lavado con agua corrien-
te, y después a través de un baño de inmersión en el depó-
30 sito 49 que comprendía Copper Fluoborate al 45% (fluorobo- rato de cobre), vendido por la Harstan Chemical Corporation, después de lo cual el alambre se hizo pasar a través del



depósito 56 de electrodeposición, que contenía Zinc Fluoborate al 40% (fluoborato de cinc) como electrolito. Este procedimiento produjo un alambre galvanizado o recubierto electrolíticamente de cinc, que aparentemente tenía una película que contenía cobre entre su revestimiento exterior de cinc y la película de cromo-cobre aplicada en el depósito 18 de limpieza anódica; un calentamiento en estufa del alambre resultante durante cinco minutos hace oscurecer el color plateado del alambre, haciendolo "dorado", lo que sugiere que la presión y el calor generados por el tratamiento en frío que tiene lugar durante la operación final de estirado en frío, suplementados por este calentamiento adicional en estufa, ha convertido las películas de cobre y cinc en combinación en una película de latón o aleación similar, dando un revestimiento desusadamente tenaz y atractivo sobre el alambre de acero.

Ejemplo V

Bajo las condiciones especificadas en el Ejemplo IV anterior, el empleo de diferentes electrolitos en diferentes compartimentos del depósito 56 de deposición, produce un color dorado aún más oscuro en el alambre resultante, sin necesidad del calentamiento en estufa. Así, haciendo pasar el alambre a través de un compartimento del depósito 56 lleno con Copper Fluoborate del 45%, con un bloque anódico 58 de cobre sumergido en él, seguido de tres compartimentos sucesivos llenos de Zinc Fluoborate de 40% con bloques anódicos 59, 61 y 62 de cinc, con una fuente 54 de voltaje de electrodeposición ajustada de modo que suministre un potencial de deposición de 5 voltios, con valores de corriente de electrodeposición de alrededor de 40 amperios, se pro-



dujo un alambre de color dorado, con una aleación de cobre-cinc electrodepositada y estirada en frío sobre el mismo, y sobre la película inicial de cobre-cromo aplicada en el baño de limpieza anódica, lo que da un alambre muy útil y altamente atractivo para muchas aplicaciones utilitarias, decorativas y ornamentales.

Ejemplo VI

Se han conseguido también excelentes resultados con las condiciones especificadas en el anterior Ejemplo V, pero con la misma disolución electrolítica en todos los compartimentos del depósito 56 de electrodeposición, disolución que comprendía:

Fluoroborato de cobre	1000	gramos
Fluoroborato de cinc	<u>1000</u>	<u>gramos</u>
Total	2000	gramos

En este caso, los bloques anódicos 58 y 59 eran bloques de cobre metálico, y los bloques anódicos 61 y 62 sumergidos en los compartimentos siguientes, en la dirección de movimiento del alambre, del depósito 56 eran bloques de cinc. Durante el rápido paso del alambre a través del depósito 56 de electrolisis, siendo mantenido el voltaje de deposición entre 4 y 5 voltios y la corriente de deposición entre 35 y 40 amperios, el revestimiento depositado electrolíticamente es inicialmente rico en cobre, y finalmente rico en cinc en las proximidades de la superficie exterior.

Como se ha mostrado en los Ejemplos anteriores, cualquier tamaño de alambre puede ser tratado por los procedimientos de revestimiento de esta invención. Con ellos se revisten regularmente tamaños normalizados de alambre desde la galga 18 a la galga 22, en operaciones comerciales,



5 aplicándose revestimientos de espesores que varían entre 0,0051 mm., y 0,152 mm., de nylon, resinas epoxídicas, resinas acrílicas, polietileno o polipropileno, o de aleaciones de aluminio-cinc, aleaciones de cobre-cinc, u otros metales o aleaciones protectores, y todos estos revestimientos están adheridos con solidez y tenacidad desusadas al sustrato metálico subyacente, al parecer por la acción de la película de cromo-cobre aplicada durante el baño de limpieza anódica en el depósito 18.

10 Aunque los objetos de la invención se consiguen de modo eficiente por medio de las formas preferidas de la invención descritas en la Memoria descriptiva anterior, la invención comprende también cambios y variaciones incluidas en las definiciones de las reivindicaciones siguientes.

15
N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para tratar un sustrato de metal, caracterizado por sumergir el sustrato en un baño acuoso de limpieza de ácido crómico diluido, que contiene no más de aproximadamente 2% en peso de ácido sulfúrico, y que contiene también al menos un trozo de cobre metálico sólido sumergido en el mismo, y conectar dicho sustrato al
30 terminal positivo de una fuente de corriente continua, cuyo



terminal negativo está conectado también, en relación eléctricamente conductora, con dicho cobre metálico sólido.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incluir fases sucesivas de tratamiento que comprenden operaciones de lavar o enjuagar, secar por aire, calentar y revestir con polímero fundido.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incluir fases sucesivas de tratamiento que comprenden sumergir en disoluciones acuosas de sales metálicas.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incluir fases sucesivas de tratamiento que comprenden revestir electrolíticamente en electrolitos compuestos de disoluciones acuosas de sales metálicas, que producen películas metálicas electrodepositadas sobre el sustrato.

20 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por incluir una fase subsiguiente de tratamiento, en la que, tanto la película metálica depositada electrolíticamente como el sustrato metálico subyacente, son sometidos a un tratamiento en frío.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato es un alambre metálico continuo.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el sustrato es un alambre continuo de acero galvanizado en caliente.

30 8.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque las sales metálicas son sulfato de aluminio y sulfato de cinc, con lo que la superficie del sus-



trato metálico se deposita una película combinada que contiene aluminio y cinc.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque el sustrato atraviesa continuamente fases sucesivas de tratamiento, en las que el sustrato atraviesa sucesivamente el baño de limpieza anódica y dichas fases de tratamiento.

10.- Un procedimiento para tratar un sustrato de metal.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid,

P. A.

Alberto de Sola

1.7.68

A. A. B.



LEYENDAS EN LOS DIBUJOS

FIGURA 1.

- A₁ = Desenrollamiento
- B₁ = Estirado de un solo paso o laminación, para desprender las partículas superficiales y calentar el alambre.
- C₁ = Limpieza anódica en baño de ácido crómico, con 1% ó 2% de ácido sulfúrico, y cobre.
- D₁ = Lavado o enjuagado con agua.
- E₁ = Revestimiento con disolución saturada de sales de aluminio-cinc (50%:50%), o variables de las mismas.
- F₁ = Un solo paso de estirado en disolución saturada de sulfato de aluminio con ácido o dicromato de sodio.
- G₁ = Revestimiento en disolución con película catódica de sales metálicas. Estirado en emulsión de plástico o en agua.
- H₁ = Estirado múltiple en agua, precedido cada paso por revestimiento de disolución como en la operación 4 ó en la operación 5b. Estirado final como en la operación 5b.
- I₁ = Extrusión de un revestimiento protector de plástico grueso o revestimiento de color.
- J₁ = Recogida o enrollamiento.

[Handwritten signature]
Mesa de...
Ex...

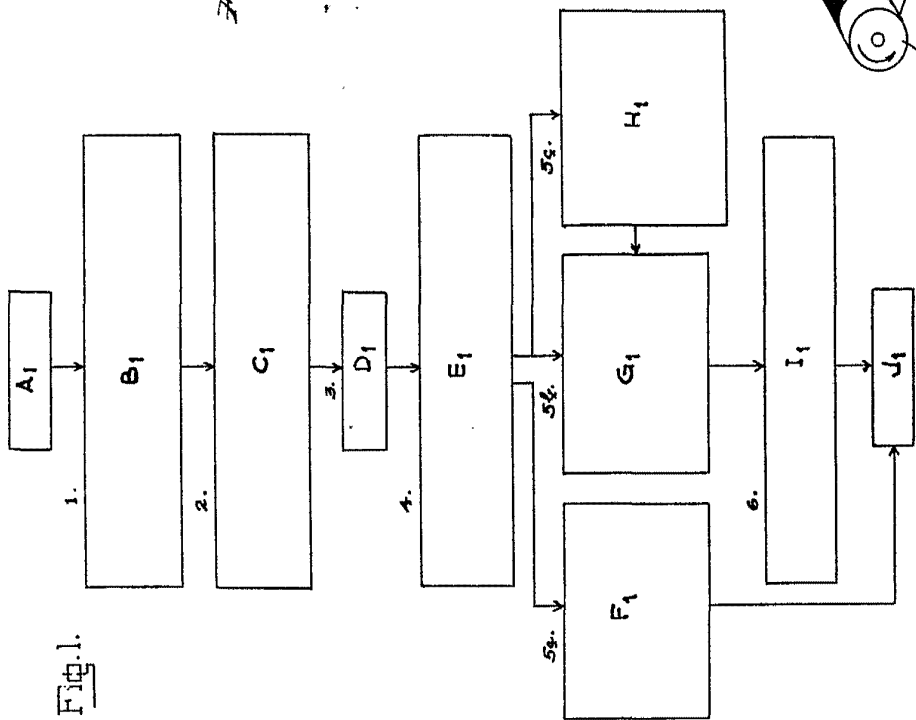


Fig. 1.

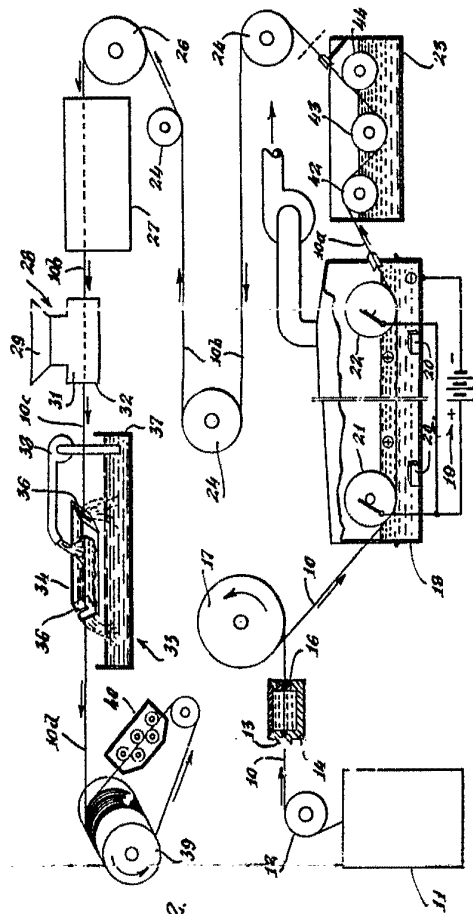


Fig. 2.

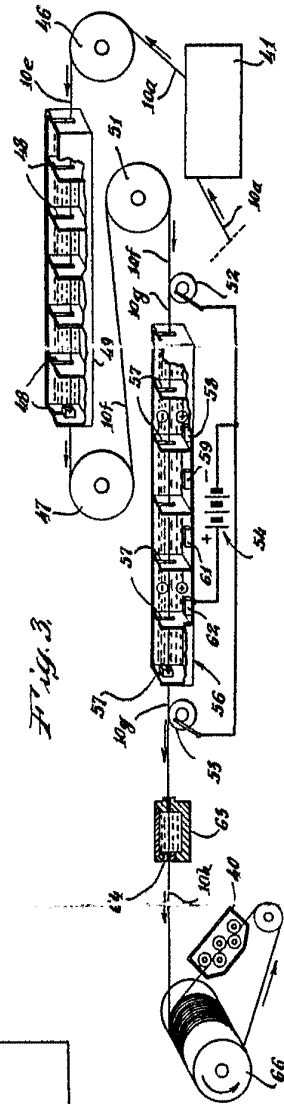


Fig. 3.

Arlo

Fig. 1.

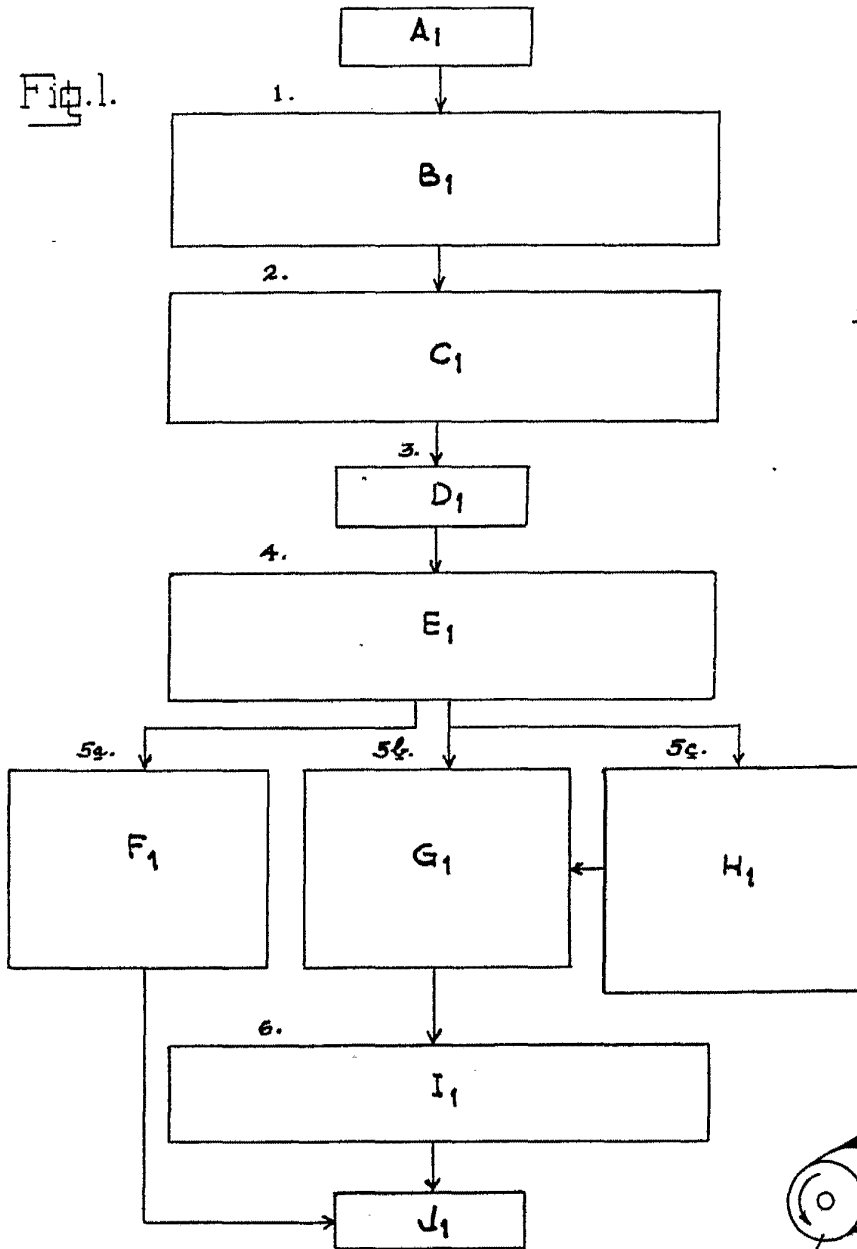
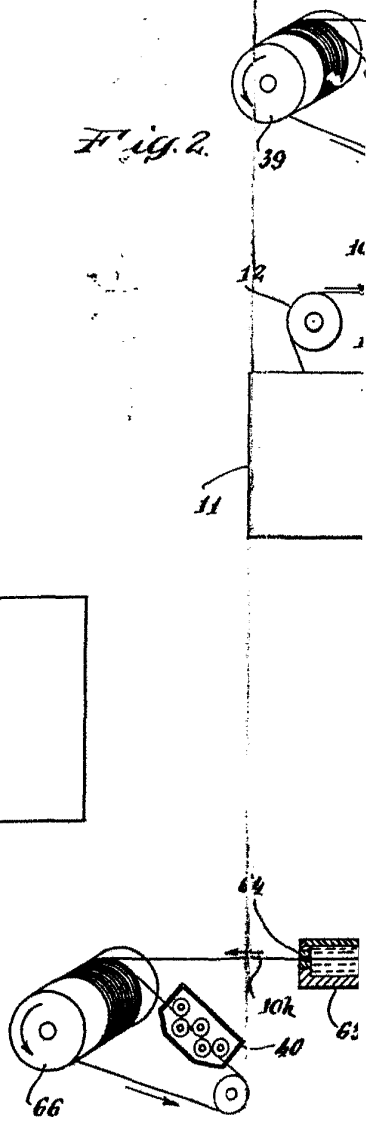
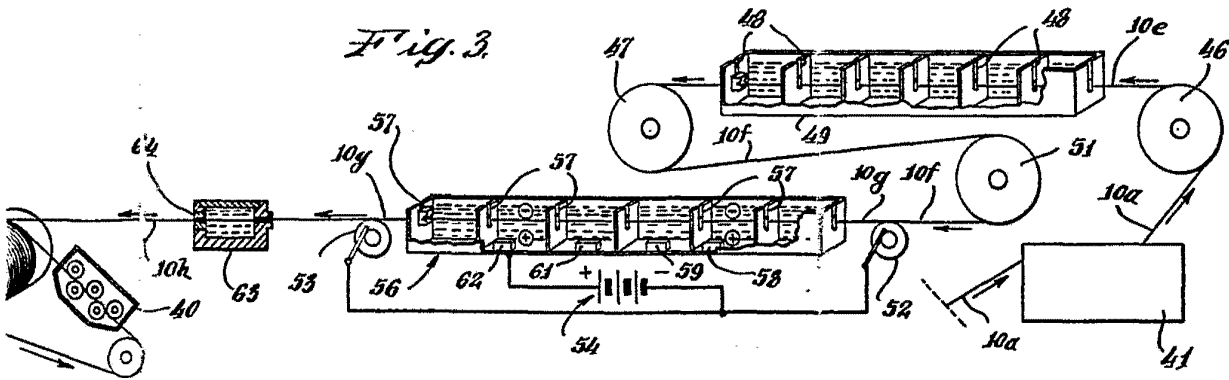
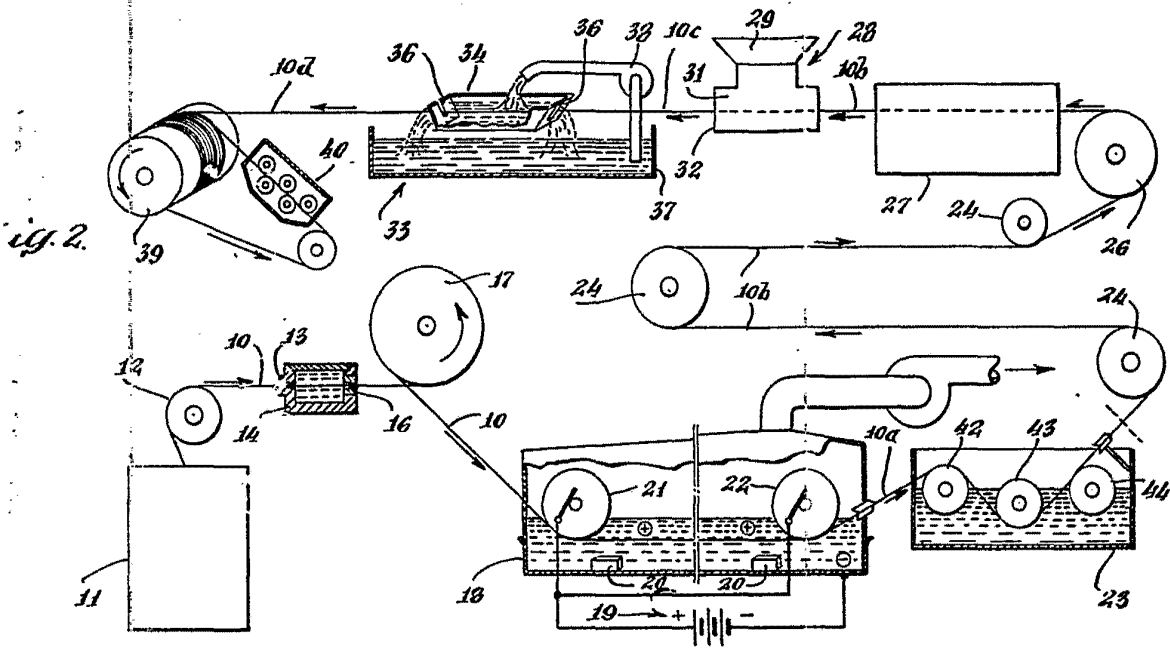
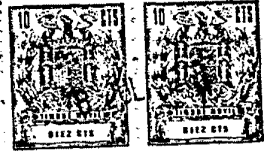


Fig. 2.





Arb