



P.- 55.472

SN-365.019

419011

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. ² C23C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de PENNWALT CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en Pennwalt Building, Three Parkway,
Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos
de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA SELLAR UN REVESTIMIENTO DE FOSFA
TO SOBRE UN METAL"

(Clase Internacional C23c)

17.9.73

- 1 -



Resumen de la Invención

5 Esta invención proporciona un nuevo
enjuague sellador y un procedimiento para sellar la
porosidad de metales revestidos con fosfato y mejorar
la adhesión de los revestimientos de pintura subsecuen
tes. El nuevo enjuague sellador es una nueva solución
acuosa ácida que contiene iones de fluoruro simples o
complejos. En la aplicación del enjuague sellador, el
10 acero, el acero galvanizado, aluminio o cinc se revis-
ten con fosfato y luego se humedecen con una solución
acuosa ácida que contiene iones de fluoruro.

Antecedentes de la Invención

15

Son ampliamente conocidos los reves-
timientos de fosfato sobre metales como promotores úti-
les de la adhesión para pinturas, barnices, lacas y si-
milares, y su aplicación es uno de los procedimientos
normales en la industria del acabado de metales. Ade-
más de la adhesión, los revestimientos de fosfato pro-
porcionan también cierta protección contra la corro-
sión bajo la pintura, pero normalmente no son suficien-
tes. Se encontró desde hace mucho tiempo, que la protec-
20 ción contra la corrosión bajo la pintura de los revesti-
25



mientos de fosfato es notablemente mejorada cuando el metal revestido con fosfato se humedece con una solución de enjuague diluída de cromato ácido antes de la aplicación de la pintura y casi en todos los procedimientos de revestimiento de fosfato comerciales se
5 especifican estos enjuagues de cromato que son llamados también enjuagues selladores o selladores de cromato.

En la patente de los Estados Unidos
10 2.067.215, otorgada en 1937, se encuentra una primera exposición de sales de cromo usadas como enjuagues selladores. Adelantos posteriores en enjuagues de sello acuosos para metales revestidos con fosfato combinan cromo hexavalente y un compuesto que lleva flúor derivado de ácido fluorhídrico o sus sales simples, según
15 se describe en la patente de los Estados Unidos 2.798.829.

Se han usado fluoruros complejos tales como fluosilicatos, fluoboratos, fluocirconatos, fluotitanatos y fluoestanatos en combinación con cromo hexavalente en solución acuosa como enjuagues selladores según se expone en la patente de los Estados Unidos 2.795.518.
20

Estos enjuagues selladores de cromato tienen dos desventajas. Como los cromatos son tóxicos
25



cos para la vida animal, las soluciones de cromato
agotadas deben someterse a tratamiento antes de des-
cargarse a las corrientes o sistemas de desagüe para
hacerlas no tóxicas. Una desventaja importante del
5 enjuague de cromato es que las acumulaciones desigua-
les del enjuague de cromato, cuando se seca sobre las
superficies metálicas, causan decoloraciones bajo la
pintura o fallas de tipo de ampollas de las superfi-
cies pintadas. El enjuague de agua alivia la forma-
10 ción de ampollas pero elimina la mayor parte del re-
vestimiento de cromato junto con la mayor parte de su
capacidad de sello.

Los enjuagues de sello de fluoruro que
son el objeto de esta invención no contienen cromatos
15 y en consecuencia no tienen las desventajas anteriores.
El enjuague sellador de fluoruro tiene también la ven-
taja de que los ingredientes químicos son relativamente
económicos.

20 Breve Descripción de la Invención

Hemos descubierto ahora que cuando
se usan soluciones acuosas ácidas de ciertos iones
de fluoruro para humedecer la superficie de metales
25 revestidos con fosfato tal como acero, acero galva-



nizado, cinc y aluminio, se forman agentes selladores efectivos para los metales revestidos con fosfatos. Los enjuagues selladores de fluoruro proporcionados por esta invención funcionan tan bien como el enjuague de sellado de cromato convencional usado en la técnica anterior con la misma finalidad.

Los fluoruros útiles para la formación de enjuagues de sello de fluoruro de nuestra invención se obtienen a partir de fluoruro de calcio, fluoruro de cinc, fluoruro de aluminio, fluoruro de titanio, fluoruro de circonio, fluoruro crómico, fluoruro de circonio crómico, fluoruro de níquel, fluoruro de amonio, ácido fluorhídrico y ácido fluobórico. Se pueden usar también mezclas de uno o más de los fluoruros.

La concentración útil de los fluoruros anteriores en agua, como enjuagues selladores varía de aproximadamente 0,01 g/litro a aproximadamente 25 g/litro expresado como fluoruro. El agua desionizada es una fuente preferida de agua. Los fluoruros son útiles como enjuagues selladores para metales revestidos con fosfatos a un pH que varía de aproximadamente 3 a aproximadamente 7. La temperatura de aplicación de los enjuagues selladores puede variar de la temperatura ambiente a aproximadamente 93°C. El tiempo



po de contacto con el metal puede variar de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente una hora.

Después de aplicar los enjuagues selladores de fluoruro al metal revestido con fosfato, el metal puede lavarse con agua, de preferencia agua deionizada y luego secar el metal. De preferencia, el metal humedecido con el enjuague sellador de fluoruro se seca sin ningún enjuague de agua, o el metal humedecido con el enjuague sellador de fluoruro se seca primero, después se enjuaga con agua, de preferencia agua deionizada y luego se vuelve a secar. Estos últimos dos procedimientos dan una mejor resistencia contra la corrosión bajo la pintura que el primer procedimiento que comprende el enjuague de agua antes de secar. El secado de los paneles enjuagados se hace mediante cualquier método convencional empleado en la industria de tratamiento de metales. Las temperaturas de secado no son críticas ni variarán de la temperatura ambiente a aproximadamente 82°C o más, medida sobre las superficies de metal tratadas.

Los metales revestidos con fosfato que se han sellado con nuestro enjuague sellador de fluoruro quedarán listos entonces para la aplicación de revestimientos orgánicos secantes como son los revestimientos plásticos, pinturas, esmaltes y simi-



lares.

Descripción Detallada de la Invención

5 Los enjuagues de fluoruro de nues-
tra invención son útiles para sellar revestimientos
de fosfato sobre cualquier sustrato metálico que lle-
ve un revestimiento de fosfato para mejorar la resis-
tencia a la corrosión e incrementar la adherencia de
10 los revestimientos de pintura o lacas. En general, el
sustrato será de acero, acero galvanizado, cinc o
aluminio. Los sustratos metálicos deben estar limpios
para la aplicación de las soluciones fosfatadoras y
las superficies metálicas se limpian primero emplean-
15 do medios físicos y/o químicos, según es bien sabido
en la técnica para eliminar la suciedad de superficie,
la grasa o los óxidos.

 Los enjuagues selladores de fluoruro
de esta invención son aplicables, ya sea a los reves-
20 timientos de alto peso de fosfatos derivados de solu-
ciones acuosas de cinc o fosfato de manganeso o re-
vestimientos de fosfato ligeros, llamados por lo re-
gular revestimientos de fosfato de fierro, derivados
en soluciones acuosas de fosfatos ácidos de sodio
25 potasio y amonio. Los revestimientos de fosfato de



cinc pesados pueden prepararse y aplicarse al acero, acero galvanizado, cinc y aluminio como se describe en la patente de los Estados Unidos 3.203.835 y la patente de los Estados Unidos 3.619.300 y estas patentes se incorporan a la presente como referencia. El uso y la aplicación de revestimientos de fosfato de fierro a estos metales se ilustra en las patentes de los Estados Unidos 3.129.121 y 3.152.018 y se incorporan a la presente como referencia.

Las soluciones de fosfato descritas arriba se aplican por inmersión, rociadura, revestimiento por flotación y/o rodillo según es bien sabido en la técnica. Después de la aplicación del revestimiento de fosfato, el metal revestido se enjuaga con agua y después se humedece con un enjuague sellador de fluoruro de nuestra invención. Si es necesario almacenar el metal revestido con fosfato antes de sellarlo, se prefiere secar el metal enjuagado con agua por métodos convencionales.

Los fluoruros útiles para sellar los metales revestidos con fósforo se obtienen de fluoruro de calcio, fluoruro de titanio, fluoruro de circonio, fluoruro crómico, fluoruro de circonio crómico, fluoruro de níquel, fluoruro de amonio, ácido fluorhídrico, ácido fluobórico. Son útiles también las mez-



clas de los fluoruros anteriores.

5 Cuando se usan ácidos de flúor, como fuente de ión de fluoruro, los ácidos deben ajustarse con una base para llevarlos a la escala de pH apropiada. Es conveniente usar para este fin amoníaco y aminas solubles en agua como trietanolamina y n-metil morfolina puesto que las aminas son volatizadas a la temperatura de curación de la pintura.

10 La razón por la cual los fluoruros son efectivos en la aplicación no se comprende enteramente en la actualidad. Suponemos que se forman ciertos compuestos que contienen complejos de fluoruro sobre la superficie de los cristales de fosfato de cinc, haciéndolos menos solubles, con un efecto igual al del
15 fluor que tienen sobre los fosfatos de calcio. Parece ser que para el fin de que sea efectivo el enjuague, la parte catiónica del fluoruro tiene que ser o bien volátil como el amonio o las aminas (es decir, volátil a o inferior a la temperatura de curación
20 de la pintura usada) o bien capaz de formar fosfatos insolubles sobre la superficie revestida, lo cual todos los demás cationes efectivos hacen. Algunos otros fluoruros, como los fluoruros de litio, sodio o potasio, no solamente no son efectivos, sino que
25 de hecho son dañinos para revestimiento de fosfato.



5 Los materiales de fluoruro útiles para la formación de enjuagues selladores de nuestro nuevo procedimiento se obtienen de fuentes comerciales o bien se pueden preparar por procedimientos bien conocidos en la técnica.

10 Los enjuagues selladores se preparan añadiendo el material que contiene flúor al agua. Si el material que contiene un flúor es un sólido, la agitación del agua ayudará a la disolución del material. Para obtener los mejores resultados selladores se prefiere el agua deionizada porque se eliminan las impurezas del agua que podrían interferir con el procedimiento de sellado.

15 El pH del enjuague sellador se ajusta dentro de una escala de aproximadamente 3 a aproximadamente 7. La escala de pH preferida es de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 para los fluoruros metálicos y ácidos de flúor a la vez que la escala preferida para el fluoruro de amonio es de aproximadamente 4 a aproximadamente 7. Los ajustes de pH pueden hacerse con ácidos adecuados y/o bases como amoníaco, óxido de cinc, n-metilmorfolina, trietanolamina, ácido fluorhídrico y ácido fluorbórico.

20

25 La concentración del fluoruro en el enjuague sellador y el espesor del revestimiento de



de fluoruro sobre las superficies metálicas serán iguales que para los enjuagues selladores de ácido crómico convencionales y los revestimientos según se ilustra en las patentes de los Estados Unidos 3.116.178 y 2.882.189 y las enseñanzas de esas patentes se incorporan a la presente como referencia. Por lo general, la concentración variará de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 25 g/litro, expresada como fluoruro. Pueden usarse cantidades superiores de 25 g/litro sin beneficio significativo alguno en lo que se refiere a evitar la corrosión o lograr la adhesión de la pintura.

El tiempo de contacto o de humedecimiento del enjuague sellador con el metal revestido con fosfato variará con la temperatura de la solución, el tipo de revestimiento de fosfato y el espesor deseado del revestimiento de fluoruro. El tiempo de contacto o de humedecimiento variará de dos segundos cuando se usa el procedimiento de rocío a aproximadamente una hora cuando se usa el de inmersión. El peso del revestimiento variará de menos de aproximadamente 0,5 mg por 0,0929 m² hasta aproximadamente 10 mg por 0,0929 m². El peso del revestimiento será influido por muchos factores que incluyen la naturaleza de la capa subyacente de fosfato. Un reves-



5 timiento de fosfato de cinc pesado absorberá más en-
juague de fluoruro que un revestimiento de fosfato
de fierro. Igualmente, si el enjuague de fluoruro es
seguido por un enjuague de agua sin secar el enjua-
gue de fluoruro, el peso del revestimiento será bas-
tante bajo.

10 La temperatura del enjuague sellador
puede variar de la temperatura ambiente a las tempe-
raturas de ebullición es decir, de aproximadamente
23°C a aproximadamente 100°C. Cuando el enjuague se-
llador se va a secar sobre el revestimiento de fos-
fato sin enjuague de agua intermedio, la solución de
15 fluoruro caliente dejará una cantidad substancial de
calor en el metal que ayudará a la operación de seca-
do. Por lo general se encuentran temperaturas de baño
de aproximadamente 54 a 65°C en las líneas de proceso
y se prefiere esta escala.

20 La mejor manera de aplicar los enjua-
gues selladores de fluoruro es poner en contacto el
substrato revestido con fosfato con el enjuague sella-
dor, secar el metal humedecido con una solución que
contiene fluoruro, luego enjuagar con agua el reves-
timiento de fosfato sellado, de preferencia con agua
desionizada y luego volver a secar el metal. Esta for-
25 ma de sellar los revestimientos de fosfato, da las más



altas escalas en el rocío de sales y en pruebas de adhesión de pinturas.

5 En otro procedimiento de sellado el enjuague de fluoruro se deja secar sin ningún enjuague de agua. En otro procedimiento más de acabado, el enjuague de sello de fluoruro es seguido por un enjuague de agua, de preferencia un enjuague de agua desionizada y luego el metal se seca. Este último procedimiento de las escalas más bajas en las pruebas de rociadura de sal y de adhesión de pintura.

10 El enjuague sellador de fluoruro se puede vender como un concentrado ácido acuoso que se puede diluir con agua para aplicarse al substrato metálico revestido con fosfato. Esos concentrados pueden contener de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 g/litros por ión de fluoruro.

15 La mejor manera de llevar al cabo nuestra invención será evidente por una consideración de los ejemplos que siguen.

20 En estos ejemplos, la resistencia a la corrosión bajo la pintura se observó por medio de pruebas de rocío de sal según se expone en la norma A.S.T.M. D1654. En ambas pruebas de rocío de sal y de corrosión bajo la pintura a que se ha hecho referencia arriba, el metal revestido con fosfato se



sometió a tratamiento con un enjuague sellador de fluoruro después de lo cual el metal se pintó antes de probarlo. En la prueba A.S.T.M. D1654, se hizo una escala de clasificación de 0 a 10 que indica la severidad del efecto del rocío de sal sobre los paneles. Cero indica una falla completa y 10 un panel que no sufrió daño alguno por completo.

Ejemplo 1

10

Se limpiaron paneles de acero suave (SAE-1010) en un limpiador de inmersión caliente alcalino apropiado, se enjuagó con agua, se revistió por rociadura como un compuesto de revestimiento de fosfato de cinc acelerado con clorato y se enjuagó con agua de nuevo. Los paneles revestidos se dividieron entonces en tres partes iguales. La primera parte se secó inmediatamente. Los paneles de la segunda parte se enjuagaron con un compuesto de enjuague de cromato comercial antes de secar. Este compuesto consistió principalmente de cromato de calcio ácido, con una concentración de CrO_3 (ácido crómico) de 0,47 g/litro. La tercera parte de los paneles recibió un enjuague de fluoruro crómico (CrF_3) antes de secar. Este enjuague se ajustó a una concentración

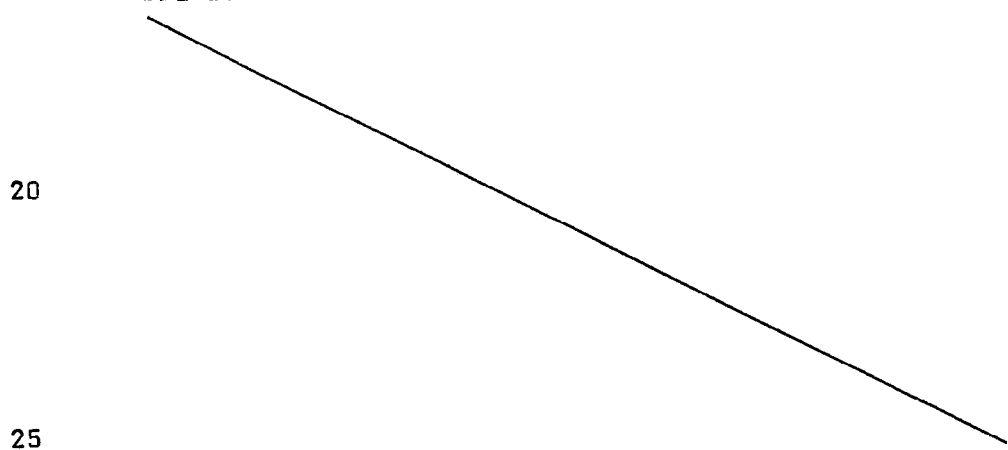
17.9.73

- 14 -



de 0,27 g/litro de fluoruro. La solución de enjuagues se preparó colocando un exceso de trifluoruro de cromo de grado comercial ($\text{CrF}_{3,3} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) en agua fría, se agitó durante 3 días y luego se filtró la solución para eliminar el exceso no disuelto. La solución concentrada contenía 43,6 g/litro de Cr (cromo) y 47,9 g/litro de F (flúor) y se diluyó adicionalmente antes de la aplicación.

Después se pintaron los paneles con un revestimiento de una pintura para rociar de esmalte de alquida de alto horneado y se expusieron a una rociadura de sal al 5% según la normal A.S.T.M. B117. Al cabo de 240 horas, los paneles se inspeccionaron y se clasificaron de acuerdo con la norma A.S.T.M. D1654, con los resultados que se registran en la Tabla 1.



24



5 mato y de fluoruro crómico del primer ejemplo, pero esta vez la mitad de los paneles se lavaron con agua desionizada inmediatamente despues de la aplicación del enjuague y luego se secaron. Con la otra mitad, el enjuague se secó primero y luego se enjuagó con agua desionizada y despues se volvió a secar. Por último, se pintaron los paneles y se probaron como en el caso del Ejemplo 1. Las observaciones se registran en la Tabla 2.

10

Tabla 2
Resultado del rocío de Sal - Clasificación según la A.S.T.M. D1654

15

	Revestimiento acelerado con clorato		Revestimiento acelerado con nitrito	
	Enjuague inmediato con H ₂ O	Enjuague después de secar con H ₂ O desionizada y volviendo a secar	Enjuague inmediatamente después con H ₂ O desionizada y secado	Enjuague después de secar con H ₂ O desionizada y vuelto a secar
20	Nada	5,5	-	5,0
25	Cromato	5,5	6,0	5,0
	Fluoruro	8,5	9,0	7,5



Ejemplo 3

Se limpiaron paneles de acero suave como en el caso anterior y se revistieron con un compuesto de fosfato de cinc acelerado con nitrito como en el segundo Ejemplo. Después de enjuagar con agua, se aplicaron los siguientes enjuagues selladores: NH_4F , NF , CaF_2 , ZnF_2 , AlF_3 , TiF_4 , ZrF_4 , $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$, NiF_2 . Las concentraciones fueron de 0,24 g/litro del fluoruro, a excepción del enjuague de CaF_2 (fluoruro de calcio), que fué una solución saturada (0,016 g/litro). Después de la aplicación, el enjuague sellador se lavó inmediatamente con agua desionizada, los paneles se secaron, se pintaron y se comprobó la rociadura de sal, como en el Ejemplo 1. Los enjuagues de NH_4F y HF se ajustaron a un pH de 5,5; todos los demás fueron de pH 4,2 a 4,5 o enjuagues de TiF_4 , ZrF_4 y $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$ y se ajustaron a este pH con óxido de cinc. Los resultados aparecen en la Tabla 3.



Tabla 3

Resultados con la rociadura con la sal - Clasificación
según la A.S.T.M. D1654

	<u>Enjuague</u>	<u>Clasificación</u>	<u>Enjuague</u>	<u>Clasificación</u>
5	Nada	6,5	AlF_3	8,0
10	NH_4F	7,5	TiF_4	7,5
	HF	7,5	ZrF_4	9,0
15	CaF_2	7,0	$Cr_2(ZrF_6)_3$	9,00
	ZnF_2	7,5	NiF_2	7,5

Ejemplo 4

20

Se limpiaron y revistieron paneles de acero suave con un compuesto de revestimiento de fosfato de cinc acelerado con nitrito comercial como el usado en los Ejemplos 2 y 3. Después del enjuague con agua, nuevamente ciertos paneles de control se secaron inme-

25



21

diatamente sin tratamiento sellador alguno. Los otros paneles se enjuagaron con soluciones de trifluoruro crómico de una variedad de concentraciones. Un tercio de los paneles se lavó con agua cruda desionizada inmediatamente después de salir de la solución de fluoruro crómico se secó sobre los paneles y después se enjuagaron con agua desionizada. En el tercer juego de paneles el enjuague sellador del fluoruro se secó sin enjuague de agua alguno. El pH de la solución de este enjuague a las varias concentraciones se registran en la columna 2 de la Tabla 4.

Después los paneles de acero se sometieron a tratamiento, como se describe arriba, los paneles se rociaron con pintura como en el Ejemplo 1 y la mitad de los paneles se expuso durante 500 horas a un 100% de humedad a 40°C. Los resultados aparecen en la Tabla 4.

20

25



Tabla 4

Enjuague de sello de fluoruro crómico

Enjuague de sello	Resultados del rocío de sal -Clasificación según la A.S.T.M. D1654				
Concentración, g/L	pH	Paneles lavados inmediatamente con agua desionizada	Se secó el enjuague sellador sobre los paneles y después se enjuagaron con agua desionizada	Se secó el enjuague sellador sobre los paneles. No se usó enjuague de agua	
5					
	(Control)	6,5	-	-	
27,5	3,2	2,0	2,5	9,0	
11,0	3,6	7,0	9,0	9,0	
5,5	3,7	9,0	9,0	9,0	
2,7	3,8	9,0	9,0	9,0	
1,1	4,0	9,0	9,0	9,0	
0,5	4,1	9,0	9,0	9,0	
0,25	4,3	8,5	8,5	8,5	
0,13	4,4	8,5	8,5	8,5	
0,05	4,5	8,5	8,5	8,5	
0,01	5,1	6,5	8,5	8,0	

Resultado de la Prueba de Humedad (A.S.T.M. D714)

Todos resultaron con una clasificación de 10 (no hubo burbujas) a excepción de los paneles de control, que tuvieron clasificación de 9F (burbujas muy pequeñas en poca cantidad).

Tabla 4

Enjuague de sello de fluoruro crómico

5	Enjuague de sello		Resultados del rocío de sal -Clasific	
			A.S.T.M. D1654	
	Concentración, g/L	pH	Paneles lavados inmediatamente con agua desionizada	Se secó llador s les y de garon co
10	Nada	(Control)	6,5	
	27,5	3,2	2,0	
	11,0	3,6	7,0	
	5,5	3,7	9,0	
15	2,7	3,8	9,0	
	1,1	4,0	9,0	
	0,5	4,1	9,0	
	0,25	4,3	8,5	
	0,13	4,4	8,5	
20	0,05	4,5	8,5	
	0,01	5,1	6,5	

Resultado de la Prueba de Humedad (A.S.T.M. D714)

25 Todos resultaron con una clasificación de 10 (no hubo burbujas) a excepción de los paneles de control, que tuvieron clasificación de 9F (burbujas muy pequeñas en poca cantidad).



fluoruro crómico

del rocío de sal -Clasificación según la

554

lavados amente con ionizada	Se secó el enjuague se- llador sobre los pane- les y después se enjua- garon con aqua desionizada	Se secó el enjua- que sellador so- bre los paneles. No se usó enjuague de aqua
-----------------------------------	--	---

-	-
2,5	9,0
9,0	9,0
9,0	9,0
9,0	9,0
9,0	9,0
9,0	9,0
8,5	8,5
8,5	8,5
8,5	8,5
8,5	8,0

M. D714)

10 (no hubo bur-
rol, que tuvieron
as en poca canti-



Ejemplo 5

Se limpiaron y revistieron paneles de acero galvanizado por inmersión en caliente con un compuesto de revestimiento de sulfato de cinc comercial en la misma forma de los últimos tres ejemplos con la excepción de que no se usó acelerador, debido a que el acero galvanizado se reviste bien sin acelerador. Después del enjuague con agua, unos cuantos paneles se secaron de nuevo sin más tratamiento para usarse como controles. Los paneles restantes se secaron ya sea con:

- a) el enjuague de cromato comercial de los Ejemplos 1 y 2 o bien,
- b) el enjuague que contiene fluoruro crómico a razón de 0,25 g/L del Ejemplo 4.

La mitad de los paneles tratados de esta manera se enjuagaron con agua desionizada inmediatamente y luego se secaron, la otra mitad se secó sin enjuague de agua final. Los paneles se pintaron por rociadura y se expusieron a un rocío de sal y a las pruebas de humedad de los ejemplos anteriores. Los resultados se registran en la Tabla 5.

25



Tabla 5

Resultados de la rociadura con sal - Clasificación según la A.S.T.M. D1654

5	Enjuague de sello	Enjuagados inmediatamente con agua desionizada y secados	Se secó el enjuague de sello sobre panecillos. Sin enjuague de agua
10	Nada (control)	3	-
	Cromato	3	7
	Fluoruro	6	7
	Nada (Control)	Medio a denso Nº 6 a 8 de burbujas	-
15	Cromato	Denso - Nº 6 a 8 de burbujas	Bajo a medio - Nº 8 de burbujas
	Fluoruro	10 - Sin burbujas	10 - Sin burbujas
20			

Ejemplo 5

Se valoró el fluoruro de amonio y el fluoruro crómico tanto con un acero de alta calidad



como un acero de baja calidad que tenía cierto enmohecimiento. Se observaron también diferentes pH. Los paneles de acero se limpiaron y luego se sometieron a tratamiento con una solución de fosfato de cinc acelerada con nitrito como en los Ejemplos 2 a 4. Los paneles se pintaron como se ilustra en el Ejemplo 1. El pH de las soluciones de fluoruro de amonio se ajustó con hidróxido de amonio mientras el pH de las soluciones del fluoruro crómico se ajustaba con óxido de cinc o ácido fluorhídrico. Los resultados aparecen en la Tabla 6.

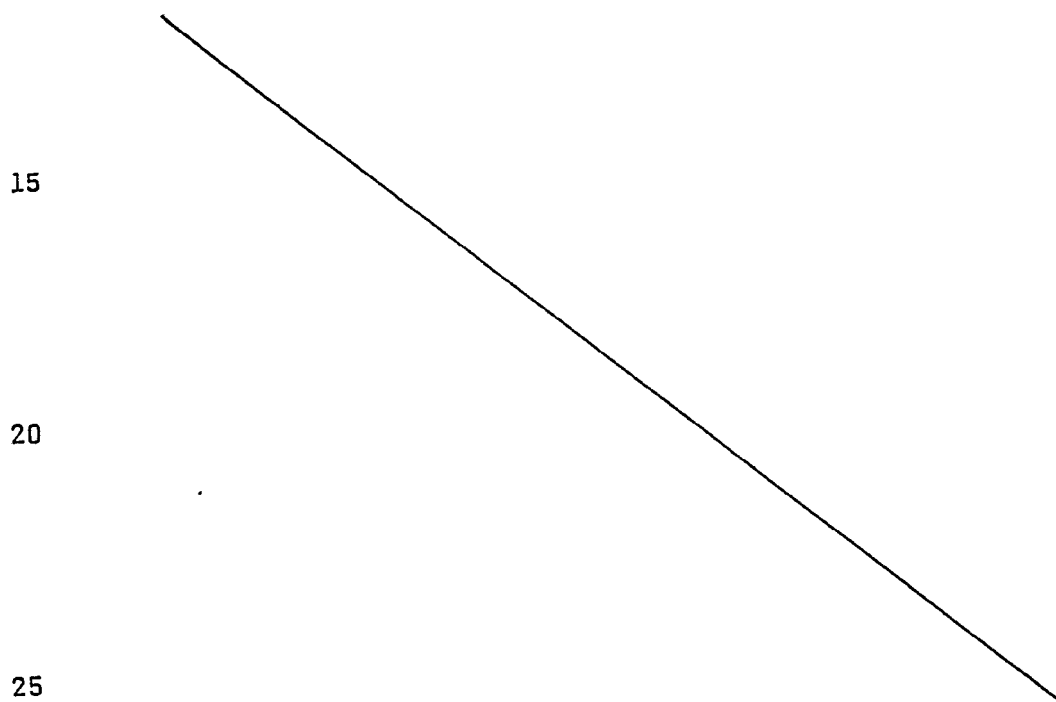


Tabla 6

Acero de Alta calidad

Componente	Concentración gramos/litro	pH	Enjuague inmediata con agua desionizada y se- cado	Enjuague sellador secado sobre pane- les y después en- jugados con agua desionizada	Enjuague sellador secado sobre los paneles. Sin enjuague de agua
5					
Nada (control)	-	-	6,5	-	-
NH ₄ F	0,25	3,5	6,0	6,0	6,5
NH ₄ F	0,25	4,2	7,0	7,5	8,0
NH ₄ F	0,25	5,5	7,5	8,0	9,0
CrF ₃	2,7	3,8	9,0	9,0	9,0
CrF ₃	2,7	5,0	6,5	7,5	9,0
			Acero de baja calidad	-	(Clasificación igual a las anteriores)
20					
Nada (control)	-	-	4,0	-	-
NH ₄ F	0,25	5,5	5,0	6,0	6,0
NH ₄ F	0,25	7,1	5,0	6,0	6,0
CrF ₃	0,25	4,3	6,0†	6,0	6,0†
CrF ₃	0,25	3,0	6,0-	6,0	6,0
25					

Tabla 6

Acero de Alta calidad

5	<u>Enjuague de sello</u>		Enjuague inmedia	Enjuague
	Componente	Concentración gramos/litro	tamente con agua desionizada y se cado	secado e les y de juagados desioniz
		pH		
10	Nada (control)	-	-	6,5
	NH ₄ F	0,25	3,5	6,0
	NH ₄ F	0,25	4,2	7,0
15	NH ₄ F	0,25	5,5	7,5
	CrF ₃	2,7	3,8	9,0
	CrF ₃	2,7	5,0	6,5
			Acero de baja	calidad - (Clasifi
20	Nada (control)	-	-	4,0
	NH ₄ F	0,25	5,5	5,0
	NH ₄ F	0,25	7,1	5,0
	CrF ₃	0,25	4,3	6,0+
	CrF ₃	0,25	3,0	6,0-
25				

ta calidad

Enjuague inmediata	Enjuague sellador	Enjuague sellador
con agua desionizada y secado	secado sobre paneles y después enjuagados con agua desionizada	secado sobre los paneles. Sin enjuague de agua

6,5	-	-
6,0	6,0	6,5
7,0	7,5	8,0
7,5	8,0	9,0
9,0	9,0	9,0
6,5	7,5	9,0

aja calidad - (Clasificación igual a las anteriores)

4,0	-	-
5,0	6,0	6,0
5,0	6,0	6,0
6,0+	6,0	6,0+
6,0-	6,0	6,0



Ejemplo 7

Se probaron varios fluoruros simples y complejos como enjuagues selladores usando el procedimiento y los paneles de prueba que se han descrito en el Ejemplo 3. Las soluciones de enjuague de fluoruro se ajustaron a una concentración de fluoruro de 0,27 g/L. El pH de todas las soluciones fué de 4,2 después de ajustar con ácido fluorhídrico u óxido de cinc. Todos los enjuagues de sello fallaron en las pruebas de valoración del rocío de sal. Los resultados aparecen en la Tabla 7.

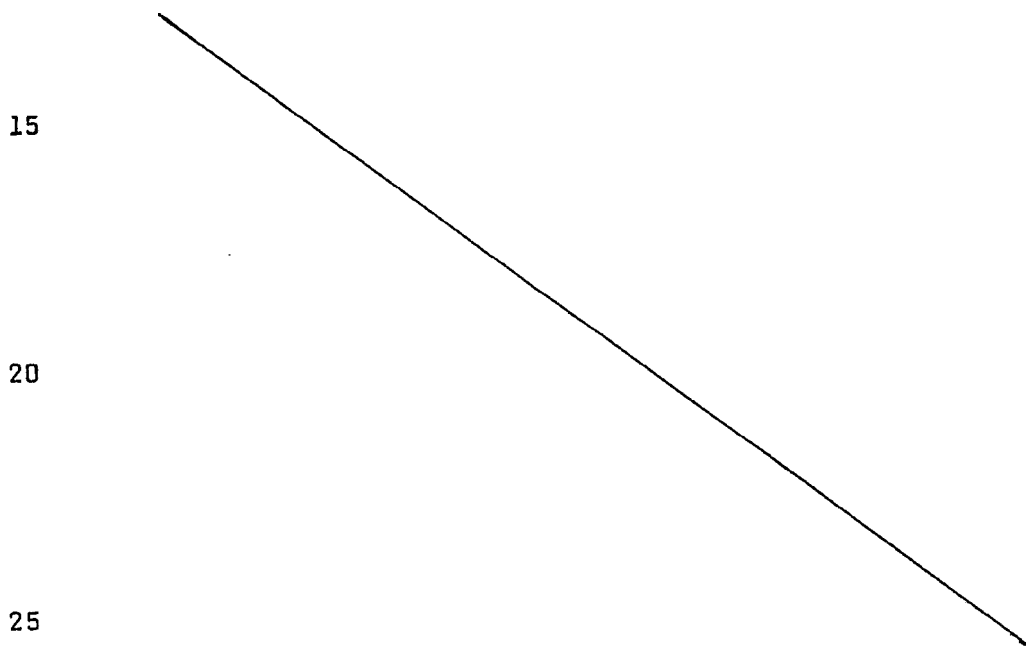




Tabla 7

Resultados de rociadura de sal - Clasificación
según la A.S.T.M. D1654

	Enjuague sellador	Enjuague inmedia tamente después con agua desioni zada	Enjuague sellador secado sobre los paneles y después enjuague con agua desionizada	Enjuague sella dor secado so bre los pane les. Sin en juague de agua
5				
	Nada (control	6,5	-	-
	LiF	5,5	6,0	6,0
	NaF	6,5	6,5	6,5
15	KF	6,0	6,0	6,0
	CdF ₂	6,0	6,0	6,0
	MnF ₂	5,0	5,0	5,5
	CoF ₂	5,0	5,0	4,5
	FeF ₂	5,5	5,5	6,0
20	FeF ₃	6,0	5,5	6,0
	SnF ₂	3,5	3,5	3,5
	SnF ₄	6,0	6,0	6,0
	BaF ₂	4,0	5,0	5,0
	ZnSiF ₆	5,5	6,0	5,5

25



Ejemplo 8

Se probó el ácido fluobórico y el fluoborato de cinc sobre paneles de acero suave usando el procedimiento del Ejemplo 3. La concentración de fluoruro fué de 0,5 g/L. El pH del ácido fluobórico se ajustó con N-metil morfolina a 6,7 y el fluoborato de cinc a 4,3. Los paneles se pintaron por rociadura como en los Ejemplos anteriores y después se sometieron a pruebas de rociadura de sal. Los resultados aparecen en la Tabla 8.

Tabla 8

15 Resultados de rociadura de sal - Clasificación según la A.S.T.M. D1654

	Enjuague sellador diatamante después con agua desionizada	Enjuague inme secado sobre los paneles y después enjuague con agua desionizada	Enjuague sellador secado sobre paneles. Sin enjuague de agua
	Nada (control)	6,5	-
	NBF ₄	7,0	8,0
25	Zn(BF ₄) ₂	6,5	7,0



La presente solicitud que corresponde
a la presentada en los Estados Unidos de América, el
11 de Junio de 1973, bajo el Nº SN-365.019, se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
5 sobre Propiedad Industrial.

10 - REIVINDICACIONES -

15 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Procedimiento para sellar un revestimiento de fosfato sobre un metal que comprende humedecer el metal revestido con fosfato con una solución de fluoruro acuoso ácido que contiene un ión fluoruro
25 miembros elegidos del grupo que consiste de fluoruro

17.9.73

- 29 -





de calcio, fluoruro de cinc, fluoruro de aluminio, fluoruro de titanio, fluoruro de circonio, fluoruro crómico, fluoruro de circonio crómico, fluoruro de níquel, fluoruro de amonio, ácido fluorhídrico y ácido fluobórico y luego se vuelve a secar la solución
5 del fluoruro sobre el mencionado metal húmedo.

2a.- El procedimiento según la reivindicación 1a, en el cual el ión fluoruro se obtiene a partir de fluoruro crómico.

10 3a.- El procedimiento según la reivindicación 1a, en el cual la concentración de ión de fluoruro varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 g/litro.

15 4a.- El procedimiento según la reivindicación 1a, en el cual el pH de la solución del fluoruro acuosa ácida es de la escala de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.

20 5a.- El procedimiento según la reivindicación 2a, en el cual la concentración de ión fluoruro varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 g/L y el pH varía de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.

26 6a.- Procedimiento para sellar un revestimiento del fosfato sobre un metal que comprende humedecer el metal revestido con fosfato con una so-



5 lución de fluoruro acuosa ácida que contiene ión fluoruro que se suministra por cuando menos uno de los miembros elegidos del grupo que consiste de fluoruro de calcio, fluoruro de cinc, fluoruro de aluminio, fluoruro de titanio, fluoruro de circonio, fluoruro crómico, fluoruro de circonio crómico, fluoruro de níquel, fluoruro de amonio, ácido fluorhídrico y ácido fluobórico, secar la solución de fluoruro en el metal humedecido y enjuagar después en metal con agua y volver a secar el metal.

10

7ª.- El procedimiento según la reivindicación 6ª, en el cual el ión fluoruro se obtiene de fluoruro crómico.

15 8ª.- El procedimiento según la reivindicación 4ª, en el cual la concentración de ión fluoruro varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 g/litro.

20 9ª.- El procedimiento según la reivindicación 6ª, en el cual el pH de la solución acuosa ácida que contiene ión fluoruro es de la escala de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.

25 10ª.- El procedimiento según la reivindicación 7ª, en el cual la concentración de ión fluoruro varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 g/litro y el pH de la solución varía de aproximadamente





3 a aproximadamente 7.

11a.- El procedimiento de sellado y el
revestimiento de fosfato sobre un metal que comprende
humedecer el metal revestido con fosfato con una solu-
5 ción de fluoruro acuosa ácida que contiene ión fluoruro
que se suministra por cuando menos uno de los miembros
elegidos del grupo que consiste de fluoruro de calcio,
fluoruro de cinc, fluoruro de aluminio, fluoruro de ti-
tanio, fluoruro de circonio, fluoruro crómico, fluoruro
10 de circonio crómico, fluoruro de níquel, fluoruro de
amonio, ácido fluorhídrico, y ácido fluobórico, y des-
pués se enjuaga el metal humedecido con agua.

12a.- El procedimiento según la reivin-
dicación 11a, en el cual la concentración de ión fluoru-
15 ro varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25
g/litro y el pH de la solución de fluoruro varía de apro-
ximadamente 3 a aproximadamente 7.

13a.- Procedimiento para sellar un re-
vestimiento de fosfato sobre un metal.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado.

25

17.9.73

- 32 -

24



Esta Memoria consta de treinta y tres
hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 24 de Septiembre de 1973

P.A.

10

15

20

25

17.9.73
EAS.-

