

419732



Nº 419.732

F.C. 5-3-76

Int. Cl.:

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.-

RESIDENCIA: 1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio,

Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UN SUBSTRATO

METALICO REVESTIDO, RESISTENTE A LA

CORROSION.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 298.645 del 18.10.72

- 2 -  
419732



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Las composiciones de tratamiento de metales, que contienen una sustancia que proporciona cromo hexavalente y cinc pulverulento y que encuentran especial aplicación en el revestimiento de substratos metálicos antes de pintarlos, presentan ahora una mayor estabilidad del baño mediante el control del pH. La clave de este control se consigue durante la preparación de un componente precursor que contiene la sustancia que proporciona el cromo. Este componente de pH controlado puede ser mezclado después con los ingredientes adicionales de la composición que contienen el cinc pulverulento, para formar un baño de estabilidad excelente, por ejemplo, exento hasta un alto grado de la gelificación.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

25

30

No es desusado en la formación de composiciones que contienen ácido crómico, o sus equivalentes, que se utilizan en el revestimiento de substratos metálicos, tener en cuenta el pH de la composición de revestimiento. Por ejemplo, esto puede ocurrir en la técnica de revestimiento por conversión de cromato, ya que estos revestimientos se han puesto a punto ostensiblemente para ser aplicados como mínimo a las superficies de aluminio donde atacan a la superficie durante la formación de la película. Estos revestimientos por conversión de cromato contienen para ello sustancias ácidas que favorecen el ataque del substrato metálico y además contienen sustancias como las que proporcionan iones fluoruro que pueden ser denominadas acelerantes. Estos iones, por lo tanto, favorecen la formación de película. En la patente estadounidense 3.113.051 se ha descrito un revestimiento por conversión de cromato para las superficies de aluminio y además se indica

419732



1 allí que la composición de revestimiento debe tener un pH com-  
prendido aproximadamente entre 1,3 y 2,2 para la formación del  
mejor revestimiento.

5 En otras composiciones de revestimiento que contie-  
nen ácido crómico o sus equivalentes, pero que no son del ti-  
po de revestimientos por conversión, también puede ser impor-  
tante el pH. Por ejemplo, en la patente estadounidense  
nº 3.630.789 es formulada una solución de tratamiento para su  
10 aplicación a sustratos metálicos a pesar de que puede estar  
exenta de iones tales como los iones fluoruro y también de  
ácidos fuertes para atacar al sustrato. Además, se formula  
con un control cuidadoso para mantener el pH de la solución  
de tratamiento entre 1,8 y 5 aproximadamente, con objeto de  
15 impedir la reacción de los ingredientes de la composición an-  
tes de su aplicación, pero conservando un baño que sirva de  
tratamiento eficaz de los metales de base.

20 En el continuo desarrollo de las composiciones de re-  
vestimiento que son soluciones de tratamiento, y que también  
pueden ser denominadas composiciones de ligadura como en la  
patente estadounidense 3.382.081, uno de los progresos reali-  
zados comprende la formulación con un metal pulverulento, es-  
pecialmente con cinc pulverulento. Así, en la patente estado-  
unidense 3.671.331 se describe el empleo de cinc finamente di-  
25 vidido, muy especialmente en los revestimientos de ligadura,  
es decir, en las composiciones que contienen una sustancia  
que proporciona cromo hexavalente que pueden ser las sales  
dicromatos, y un agente para reducir al cromo hexavalente. En  
la formulación de estas composiciones, sería altamente inte-  
30 resante conseguir una composición de revestimiento con una  
mayor estabilidad del baño. En este aspecto, sería muy espe-

419732



1 cialmente interesante que esta mayor estabilidad del baño in-  
cluyera una mayor ausencia de gelificación, ya que este fe-  
nómeno es prácticamente irreversible.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Ahora se ha encontrado que estos baños de revesti-  
miento que contienen un metal pulverulento, es decir cinc fi-  
namente dividido, pueden ser formulados de manera que presen-  
ten una mayor estabilidad del baño. Esta mayor estabilidad  
10 del baño se obtiene mediante el control del pH de la compo-  
sición de revestimiento. Sorprendentemente, la clave de este  
control del pH no se encuentra en el control general del pH  
de la composición de revestimiento final sino más bien en el  
control inicial de un constituyente precursor de la composi-  
ción.

15 Más especialmente, la clave de la estabilidad del  
baño reside en el control del pH del constituyente precursor  
que contiene la sustancia que proporciona el cromo y el agen-  
te reductor del cromo hexavalente. Además de la mayor estabi-  
lidad del baño, este control del pH permite obtener revesti-  
20 mientos subsiguientes sobre los substratos metálicos, pre-  
vios al pintado, que aumentan la adhesión de las capas de aca-  
bado y especialmente así bajo fuerzas de cizalladura. Esta  
fuerza de cizalla para el revestimiento combinado resultan-  
te puede encontrarse típicamente cuando las piezas meta-  
25 licas revestidas son sometidas a las operaciones conti-  
nuas de conformación de metales, iniciadas por estiramiento  
o prensado y continuadas a través de una serie de operaciones  
de desbaste, troquelado y doblado.

30 En un aspecto, esta invención se dirige a la prepara-  
ción de una composición de revestimiento previo al pintado,

30 DIC. 1978



419732

1       conteniendo esta composición de revestimiento una sustancia  
que proporciona cromo hexavalente más cinc pulverulento es-  
tando adaptada para el tratamiento de sustratos metálicos  
para comunicarle resistencia a la corrosión, cuyo método  
5       consiste en establecer en primer lugar un constituyente pre-  
cursor exento de cinc pulverulento, que comprende un medio  
acuoso con un pH ajustado entre 0,8 y aproximadamente 6 y que  
contiene una sustancia que proporciona cromo hexavalente di-  
básico más un agente reductor para el cromo hexavalente pro-  
10       porcionado por dicha sustancia y después, a continuación,  
mezclar el constituyente precursor resultante con una sustan-  
cia adicional de la composición de revestimiento previo al  
pintado que incluye cinc pulverulento.

15       Esta invención se dirige también a la preparación de  
sustratos metálicos revestidos, resistentes a la corrosión,  
así como a la preparación de estos sustratos provistos de  
revestimientos adherentes previos al pintado.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20       El constituyente precursor para la preparación de la  
composición de revestimiento previo al pintado se formula  
como componente exento de cinc pulverulento de base acuosa.  
Este componente contiene la sustancia que proporciona el cro-  
mo hexavalente y, para ampliar convenientemente la estabili-  
dad de la composición de revestimiento, presenta un pH com-  
25       prendido entre 0,8 y aproximadamente 6. De preferencia, para  
obtener la estabilidad aumentada del baño, el constituyente  
precursor tiene un pH comprendido entre 1,5 y 3,5 aproxima-  
damente. Este control del pH puede conseguirse suministrando  
al medio acuoso del constituyente precursor un dicromato di-  
30       básico compatible. Para que sea compatible, el dicromato di-



419732

1 básico debe ser en primer lugar soluble en el medio acuoso  
del constituyente precursor y además formar más tarde reves-  
timientos que, una vez tratados térmicamente, son insolubles  
5 en agua. En este aspecto, los dicromatos dibásicos útiles  
son aquellos donde el catión es magnesio, estroncio, cinc,  
calcio o sus mezclas.

Los cationes metálicos que no forman dicromatos di-  
básicos compatibles, v.g. sodio y potasio, pueden proporcio-  
nar inicialmente un control del pH adecuado en el constitu-  
yente precursor. Sin embargo, no pueden considerarse compati-  
bles ya que se ha encontrado que los revestimientos subsi-  
guientes sobre substratos metálicos son solubles en agua. Es  
notable el hecho de que la mezcla subsiguiente del constitu-  
yente precursor con otros constituyentes de la composición  
15 de revestimiento previo al pintado comprenda la mezcla con  
cinc pulverulento. Este cinc necesariamente será oxidado en  
parte, es decir, la mezcla obtenida contendrá inherentemente  
algo de óxido de cinc que afectará al pH de la composición  
de revestimiento previo al pintado finalmente preparada. Pero  
20 si el constituyente precursor tiene un pH inferior a 0,8, por  
ejemplo mediante el uso de ácido crómico, trióxido de cromo  
o anhídrido crómico en el medio acuoso, entonces el baño de  
revestimiento resultante no presentará la estabilidad más  
deseable. Es decir, el baño no presentará la misma estabili-  
dad que el formulado empleando una composición preparada a  
25 partir de un constituyente precursor de pH controlado, aun-  
que el baño presente un efecto de regulación del pH comuni-  
cado por el óxido de cinc asociado al uso del cinc pulveru-  
lento.

30 Al mezclar el constituyente precursor con el cinc

419732



1 pulverulento, la composición de revestimiento previo al pin-  
tado preparada puede contener solamente alrededor de 50 gra-  
mos por litro de cinc pulverulento. En esta operación de mez-  
cla, debe haber dicromato dibásico suficiente, procedente del  
5 constituyente precursor, para proporcionar en la composición  
de revestimiento una relación ponderal de cromo, expresado  
como  $\text{CrO}_3$ , a metal pulverulento no muy inferior a 0,08:1  
aproximadamente. Una relación inferior a este valor puede no  
proporcionar cromo suficiente en el revestimiento posterior  
10 para conseguir la mayor adherencia del metal pulverulento al  
substrato metálico.

Por otra parte, una relación superior a aproximadamen-  
te 0,4:1 puede perjudicar a la considerablemente aumentada  
resistencia a la corrosión del substrato revestido. Así, pa-  
15 ra una composición ilustrativa que contiene alrededor de  
200 gramos por litro de cinc, el cromo debe ser proporciona-  
do por el dicromato dibásico en cantidad suficiente para que  
la composición de revestimiento contenga una cantidad de cro-  
mo comprendida aproximadamente entre 15 y 80 gramos por li-  
20 tro de composición de revestimiento. Sin embargo, cuando la  
concentración de cinc pulverulento es mayor, v.g. de 500 a  
1000 gramos por litro aproximadamente, puede mantenerse una  
relación ponderal de cromo, expresado como  $\text{CrO}_3$ , a metal pul-  
verulento de 0,8:1 aproximadamente pero la cantidad de cromo,  
25 de nuevo en la composición de revestimiento previo al pin-  
tado, no debe ser superior a unos 200 gramos por litro. Es  
antieconómico emplear más de unos 200 gramos por litro y ade-  
más puede afectar perjudicialmente a las características más  
interesantes del revestimiento. Así, por ejemplo, con 1000  
30 gramos por litro de metal pulverulento, la relación ponderal

419732



1 de cromo, expresado como  $\text{CrO}_3$ , a metal pulverulento, será inferior a 0,2:1 aproximadamente.

5 El constituyente precursor contiene además un agente reductor para el cromo hexavalente proporcionado por el dicromato dibásico. En la técnica anterior se ha demostrado que el número de sustancias capaces de reducir al cromo hexavalente es muy grande; por lo tanto, estas sustancias se consideran útiles en las composiciones de revestimiento previo al pintado de esta invención. Sin embargo, en esta invención se tiene en consideración el hecho de que el agente reductor o la combinación de agentes reductores presentes en el constituyente precursor sea soluble en agua en cantidades importantes pero que al mismo tiempo proporcione sobre el sustrato metálico un revestimiento subsiguiente, previo al pintado, que sea insoluble en agua. Además, para mayor eficacia de preparación y uso del constituyente precursor, se prefiere que el agente reductor sea completamente soluble en agua. Además, es extraordinariamente ventajoso que el agente reductor presente una acción reductora disminuida o eliminada en absoluto frente al cromo hexavalente durante la formulación del constituyente precursor. En general, el dicromato dibásico y el agente reductor se encuentran en una cantidad tal que la relación molar de cromo, expresado como  $\text{CrO}_3$ , a agente reductor sea del orden de 4:1 aproximadamente, aunque puede ser mayor. Sin embargo, esta relación puede ser menor, por ejemplo de 0,8:1.

25 Aunque se considera aquí el uso de uno cualquiera de los diversos agentes reductores que pueden encontrarse presentes para reducir al cromo hexavalente, para eficacia y economía de la invención, se prefiere emplear agentes reduc-

30

419732



1 tores ácidos. Más especialmente, estos son el ácido succíni-  
co o los otros ácidos dicarboxílicos de hasta 14 átomos de  
carbono, como se ha indicado en la patente estadounidense  
3.382.081. A excepción del ácido succínico, estos ácidos pue-  
5 den ser empleados por sí solos o pueden ser empleados en mez-  
cla entre sí o en mezcla con otras sustancias orgánicas ilus-  
tradas por el ácido aspártico, la acrilamida o la succinimi-  
da. Otras combinaciones útiles que son especialmente consi-  
deradas en esta invención son las combinaciones de los áci-  
10 dos mono-, tri- o poli-carboxílicos, en combinación con sus-  
tancias orgánicas adicionales, como se ha indicado en la pa-  
tente estadounidense 3.519.501. También se consideran las  
técnicas relativas al empleo de agentes reductores que pue-  
den ser de carácter ácido y, por lo tanto, especialmente  
15 útiles en esta invención, que han sido descritas en las pa-  
tentes estadounidenses 3.535.166 y 3.535.167.

Prácticamente la totalidad de las composiciones de  
revestimiento previo al pintado, y por lo tanto prácticamen-  
te la totalidad de los constituyentes precursores, son sim-  
20 plemente composiciones de base acuosa, evidentemente por ra-  
zones económicas. Pero también pueden emplearse otras sus-  
tancias adicionales o alternativas para constituir el medio  
líquido como las descritas en la patente estadounidense  
3.437.531, que son mezclas de hidrocarburos clorados y un al-  
25 cohool terciario entre los que se encuentra el alcohol terc-  
butílico así como los alcoholes distintos del terc-butílico.  
Ocurre entonces que, en la selección del medio líquido para  
el constituyente precursor, el aspecto económico es de la  
máxima importancia y, por lo tanto, este medio deberá conte-  
30 ner casi siempre líquidos comerciales fácilmente asequibles.



419732

1                   Una vez formulado el constituyente precursor con sus  
ingredientes apropiados y al pH adecuado, queda listo para  
ser mezclado con las sustancias adicionales de la composi-  
ción de revestimiento previo al pintado. Estas incluyen el  
5                   cinc finamente dividido que, como ya se ha mencionado, con-  
tendrá algo de óxido. No es comercialmente factible ni prac-  
ticable obtener un cinc finamente dividido que prácticamente  
no contenga nada de óxido. El cinc pulverulento puede conte-  
ner óxido hasta una proporción del 12-15 % en peso o más, cal-  
10                   culado sobre el peso total del cinc. Sin embargo, es más co-  
rriente que el cinc tenga un contenido de óxido inferior al  
10 %, por ejemplo del 3 al 5 % en peso. Siempre que el cons-  
tituyente precursor esté adecuadamente preparado de acuerdo  
con esta invención, el contenido de óxido del cinc puede pre-  
15                   sentar estas grandes variaciones y generalmente no formar com-  
posiciones de revestimiento previo al pintado indeseables.

                  Como observarán los expertos en esta técnica, el  
cinc en partículas puede contener cantidades muy pequeñas de  
otros ingredientes. Son ilustrativos de estos otros materia-  
20                   les alrededor de 0,2 % o menos de plomo y hierro y alrede-  
dor de 0,1 % en peso de cadmio. En las composiciones de re-  
vestimiento previo al pintado de la técnica anterior, se ha  
considerado el empleo de mezclas de metales pulverulentos,  
como se describe por ejemplo en la patente estadounidense  
25                   3.687.738. Así, se ha considerado en esta invención que el  
cinc pulverulento puede ser realmente una mezcla metálica  
pulverulenta, por ejemplo conteniendo hasta 20 % en peso o  
más de aluminio pulverulento, siendo el resto cinc en partí-  
culas.

30                   El cinc finamente dividido puede ser premezclado con

419732



1 sustancias adicionales, antes de añadir el cinc a la composi-  
ción, por ejemplo con otros materiales metálicos en partícu-  
las, para formar la composición de revestimiento previo al  
pintado. Por ejemplo, ya se ha indicado en la patente estado-  
5 unidense 3.318.716 la formación de una mezcla de escamas de  
aluminio, un glicol polimérico y un agente humectante. Sus-  
tituyendo prácticamente el cinc en partículas por el aluminio,  
puede formularse una mezcla adecuada para mezclar el cinc  
en partículas, por ejemplo, con un líquido orgánico disper-  
10 sable en agua y un agente espesante. La mezcla también puede  
contener sustancias tales como agentes dispersantes, agentes  
suspensores, agentes antiespumantes y similares. Esta mezcla  
puede ser preparada con un líquido orgánico tal como dieti-  
lenglicol y un agente espesante como la hidroxietilcelulosa;  
15 otros espesantes adicionales útiles son los heteropolisacá-  
ridos. Estas mezclas también pueden ser acuosas y además pue-  
den contener un líquido orgánico dispersable en agua y/o  
agentes tensoactivos en la composición mezclada. Típicamente,  
estas mezclas contienen entre 0,1 y 3 % en peso aproximada-  
20 mente de espesante, calculado sobre el peso de la mezcla con  
exclusión del medio líquido. Cuando se emplea un líquido or-  
gánico dispersable en agua en la mezcla, es corriente que la  
relación ponderal de cinc en partículas a líquido orgánico  
esté comprendida aproximadamente entre 1:4 y 4:1. Estas mez-  
25 clas pueden ser fácilmente combinadas con el constituyente  
precursor de la composición de revestimiento previo al pin-  
tado para preparar una composición lista para la aplicación.

30 Estas composiciones pueden ser aplicadas al substrato  
metálico por cualquier método convencional para el reves-  
timiento de un substrato con un líquido, por ejemplo reves-



419732

1 timiento por inmersión, revestimiento a rodillo o revesti-  
miento a rodillo invertido, revestimiento en cortina, pulve-  
rización sin aire, revestimiento con brocha giratoria, pul-  
5 verización a presión o una combinación de estas técnicas co-  
mo, por ejemplo, técnicas de pulverización y a brocha. En  
cualquier método, esta aplicación generalmente proporciona  
un revestimiento previo al pintado sobre el substrato metáli-  
co, cuyo espesor está comprendido aproximadamente entre 20 y  
10 5000 mg de cinc pulverulento por pie<sup>2</sup> (929 cm<sup>2</sup>) de substrato  
revestido. Esta cantidad puede depender del substrato a re-  
vestir, del número de revestimientos a aplicar, del uso final  
considerado y de si se considera o no la aplicación de una  
capa de acabado.

15 Después de la aplicación, el revestimiento previo al  
pintado es tratado térmicamente, lo que con frecuencia puede  
ir precedido simplemente por un secado al aire a la tempera-  
tura ambiente o por un secado al aire acelerado a una tempe-  
ratura elevada tal como 200<sup>o</sup>F (93<sup>o</sup>C) o más. Este tratamiento  
20 térmico, por ejemplo en estufa, permite formar el revesti-  
miento insoluble en agua sobre el substrato metálico. El tra-  
tamiento del substrato a una temperatura elevada puede reali-  
zarse precalentando el metal antes de la aplicación de la com-  
posición de revestimiento previo al pintado pero, en cual-  
quier caso, de manera que las temperaturas de tratamiento no  
25 pasen con frecuencia de una temperatura comprendida aproxima-  
damente entre 450 y 1000<sup>o</sup>F (232-538<sup>o</sup>C), aunque se pueden uti-  
lizar temperaturas de tratamiento más moderadas, v.g. 275-  
325<sup>o</sup>F (135-163<sup>o</sup>C) cuando se va a aplicar una capa de acabado  
que es posteriormente tratada en estufa. A las temperaturas  
30

419732



1 de tratamiento más elevadas, el calentamiento puede realizarse en una fracción de 1 segundo pero, generalmente, se lleva a cabo durante un tiempo algo mayor, por ejemplo alrededor de 1 minuto, a una temperatura más reducida.

5 En general, aunque la naturaleza de la capa de acabado a aplicar sobre el revestimiento previo al pintado es muy variable, las capas de acabado de especial interés son las que contienen un material pulverulento finamente dividido. Entre estas capas de acabado, aunque son importantes los  
10 pigmentos y las cargas finamente divididos, para aumentar la protección contra la corrosión del substrato subyacente son de especial importancia las capas de acabado que contienen metales pulverulentos tales como cinc pulverulento. Por ejemplo, ya se ha demostrado en la patente estadounidense número  
15 3.671.331 que una capa de imprimación que contiene un pigmento en partículas eléctricamente conductor, como cinc, es muy útil en un substrato metálico que ha sido tratado primeramente con una composición de revestimiento de ligadura que contiene un metal pulverulento, como cinc finamente dividido,  
20 cinc que ha sido proporcionado al revestimiento previo al pintado mediante una composición que contiene una sustancia que proporciona cromo hexavalente, como ácido crómico, y un agente reductor para dicha sustancia.

25 Estas capas de acabado, que son representativas de las que contienen metales pulverulentos, son denominadas frecuentemente por comodidad "imprimaciones soldables". Estas imprimaciones contienen un pigmento eléctricamente conductor más un ligante en un vehículo. Así, se ha descrito en la patente estadounidense 3.110.691 que se puede preparar una  
30 composición de pintura a base de cinc, adecuada para su apli-

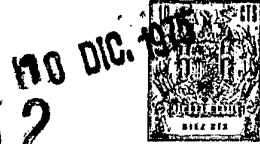
419732



1 cación a una superficie metálica antes de la soldadura, don-  
de los ingredientes clave son no solamente el cinc en partí-  
culas sino también un vehículo líquido que comprende un li-  
5 gante resinoso formador de película, tal como una resina epo-  
xi. Análogamente, la patente estadounidense 3.118.048 descri-  
be una composición de revestimiento, que puede ser aplicada  
antes de la soldadura y cuyos principales ingredientes son  
un disolvente que constituye por lo menos una parte del vehí-  
culo líquido y contiene además un componente o ligante resi-  
10 noso sintético formador de película, del que son ilustrativas  
las resinas alquídicas modificadas. En general, los pigmentos  
en partículas eléctricamente conductores en las imprimaciones  
soldables son aluminio, cobre, cadmio, acero, carbón, cinc  
o magnetita, es decir el óxido de hierro magnético, y estas  
15 imprimaciones de especial interés incluyen estos pigmentos  
de mayor tamaño que el cinc en partículas del revestimiento  
previo al pintado. Asimismo, los componentes ligantes pueden  
ser poliestireno, caucho clorado o isomerizado, poli(acetato  
de vinilo) y copolímeros de poli(cloruro de vinilo)/poli(ace-  
20 tato de vinilo), alquido/melamina y resinas epoxi.

Una formulación de capa de acabado aplicable a los  
substratos metálicos, sin tener en cuenta la posibilidad de  
soldadura, contiene cinc en partículas junto con óxido de  
cinc. Frecuentemente estas pinturas se formulan con una re-  
25 lación de polvo de cinc a óxido de cinc de 4:1 aproximadamen-  
te, aunque esta relación puede ser de hasta de 9:1. Las  
concentraciones totales de pigmento pueden variar conside-  
rablemente y dependen normalmente de la relación entre el  
cinc y el óxido de cinc. Asimismo, los ingredientes en la  
30 formulación de la capa de acabado dependen típicamente de la

419732



1 relación entre el cinc y el óxido de cinc. Por ejemplo, cuando esta relación es de 4:1, el vehículo habitualmente empleado es aceite de linaza u otro medio oleo-resinoso. A relaciones mayores de 4:1 y con unas concentraciones de pigmento  
5 que llegan a ser de hasta 90-95 %, estas composiciones contienen típicamente un poliestireno plastificado con difenilos clorados.

Otro sistema de capa de acabado de especial interés es el denominado en la técnica anterior, por razones de comodidad, "revestimientos de silicato". Al parecer se trata de sistemas acuosos que contienen un metal finamente dividido tal como cinc o aluminio en polvo, plomo, titanio o hierro más un ligante soluble o dispersable en agua. Son representativos de estos ligantes los silicatos de metales alcalinos,  
10 los ésteres silícicos orgánicos o un sol coloidal de sílice. Así, en la patente estadounidense 3.372.038 se describe un sistema de revestimiento acuoso para comunicar resistencia a la corrosión a los substratos metálicos, con una formulación que contiene un polvo de cinc finamente dividido más un  
15 silicato amónico orgánico. Aunque estos revestimientos de silicato no son típicamente empleados antes de la soldadura, la patente estadounidense 3.469.071 describe la soldadura por arco de un acero con un revestimiento protector que puede proceder de una composición de revestimiento que contiene  
20 cargas inertes de silicato, cinc en polvo y ésteres parcialmente hidrolizados de ligantes metálicos anfóteros, por ejemplo silicato de etilo. En la patente estadounidense 2.944.919, una composición de revestimiento acuosa que contiene un silicato sódico, puede contener también un metal finamente dividido además del cinc, tal como magnesio, aluminio, mangane-  
25  
30

419732



1 so y titanio.

5 Aunque al considerar la capa de acabado sobre la superficie metálica prepintada, son de especial interés las capas de acabado que acabamos de describir, el substrato metálico puede ser acabado además con cualquier pintura adecuada, es decir, una pintura, una imprimación, un esmalte, un barniz o una laca. Estas pinturas pueden contener pigmentos en un ligante o pueden carecer de pigmentos, como por ejemplo las lacas de celulosa, los barnices de resina de pino y los barnices óleo-resinosos. Las pinturas pueden ser reducidas con disolvente o reducidas con agua, como por ejemplo los látex o las resinas solubles en agua, incluidos los alquidos modificados o solubles o bien las pinturas pueden contener disolventes reactivos como en los poliésteres o los poliuretanos.

15 Especialmente cuando el substrato metálico a revestir es un substrato metálico soldable, también se considera el uso de sistemas de revestimiento combinados adicionales. Por ejemplo, después de haber aplicado a un substrato metálico soldable la composición de revestimiento previo al pintado de esta invención, este substrato puede ser recubierto con una imprimación soldable y después, a continuación de la soldadura, se aplica una nueva capa de acabado al sistema metálico resultante. Las imprimaciones soldables, y frecuentemente las imprimaciones de silicato, son formuladas teniendo en cuenta durante la formulación las posteriores capas de acabado de estas imprimaciones. Como por lo menos las imprimaciones soldables contienen típicamente un pigmento eléctricamente conductor, la capa de acabado puede ser una imprimación electrodepositada.

30

419732



1           La electrodeposición de materiales formadores de pe-  
lícula es muy conocida y puede comprender la electrodeposi-  
ción de un material simplemente formador de película en un  
baño, cuyo baño puede contener uno o más pigmentos, particu-  
5 las metálicas, aceites secativos, colorantes, extendedores  
y similares. Los sistemas formadores de película representa-  
tivos de esta naturaleza han sido descritos, por ejemplo, en  
las patentes estadounidenses 3.304.250 y 3.455.805. También  
son sustancias de especial interés, por ejemplo en la indus-  
10 tria del automóvil, los materiales formadores de película de-  
positados anódicamente, como ilustra la patente estadouniden-  
se 3.230.162. Dentro de estos sistemas de revestimiento com-  
binados pueden incluirse las pinturas de cinc depositadas  
electroforéticamente. Estas pueden ser depositadas, por ejem-  
15 plo, sobre la superficie metálica tratada con una pintura  
previa de esta invención y la pintura de cinc depositada pro-  
porciona el revestimiento intermedio para la subsiguiente  
capa de acabado. En la patente estadounidense 3.464.906, se  
describe una pintura al cinc que puede ser electrodepositada  
20 y contiene una resina soluble o dispersable en agua como li-  
gante en un medio acuoso.

Anteriormente hemos hecho referencia a la soldadura  
y especialmente a la soldadura en arco. Siempre que el sub-  
strato metálico sea soldable, la composición de revestimiento  
25 previo al pintado puede ser adaptada para comunicar al sub-  
strato metálico una capacidad de soldadura continua, además  
de resistencia a la corrosión. Así, puede formularse una com-  
posición de revestimiento previo al pintado de acuerdo con es-  
ta invención teniendo en cuenta las consideraciones de la pa-  
30 tente estadounidense 3.687.738 que permiten conservar la ca-



419732

1 pacidad de soldadura del sustrato. Además, cuando nos refe-  
rimos aquí a ella, la subsiguiente soldadura en consideración  
puede ser soldadura por resistencia eléctrica y ésta puede  
5 ser soldadura por puntos, es decir, soldadura por resisten-  
cia eléctrica localizada o soldadura por costura, por ejem-  
plo con electrodos de rodillo.

Antes de la aplicación de la composición de revesti-  
miento previo al pintado a un sustrato metálico, generalmen-  
te es aconsejable eliminar la materia extraña de la superfi-  
cie metálica mediante limpieza y desengrasado a fondo. El  
10 desengrasado puede realizarse con agentes conocidos como me-  
tasilicato sódico, sosa cáustica, tetracloruro de carbono,  
tricloroetileno y similares. Pueden utilizarse las composi-  
ciones limpiadoras alcalinas comerciales que combinan el la-  
vado con un tratamiento abrasivo suave, v.g. la solución lim-  
piadora acuosa de fosfato trisódico-hidróxido sódico. Además  
15 de la limpieza, el sustrato puede ser sometido a limpieza y  
decapado, por ejemplo con un agente decapante formado por un  
ácido inorgánico fuerte.

20 El siguiente ejemplo indica una forma de puesta en  
práctica de la invención pero no debe ser considerado como  
limitativo de la misma. En el ejemplo, se han empleado los  
siguientes procedimientos.

PREPARACION DE LOS PANELES DE ENSAYO

25 Se preparan unos paneles de ensayo de acero para re-  
vestimiento, típicamente de 4 x 8" (101,6 x 203,2 mm), todos  
ellos paneles de acero bajo en carbón laminados en frío,  
frotando primero con una muñequilla limpiadora que es una  
muñequilla porosa fibrosa de fibra sintética impregnada con  
30

419732



1 un abrasivo. A continuación, los paneles frotados se sumergen  
en una solución limpiadora que contiene típicamente un hidro-  
carburo clorado y mantenida a unos 180°F (82°C) o que contie-  
ne de 1 a 5 onzas por galón de agua (7,49-37,45 g/litro) de  
5 una mezcla de 25 % en peso de fosfato tripotásico y 75 % en  
peso de hidróxido potásico. Este baño alcalino se mantiene a  
una temperatura de unos 150-180°F (65,5-82°C). Después de la  
limpieza, los paneles se enjuagan con agua templada y pre-  
feriblemente se secan.

10 COMPOSICION DE REVESTIMIENTO PREVIO AL PINTADO Y APLICACION

Se preparan independientemente un constituyente pre-  
cursor mezclando en 500 ml de agua 20 g de ácido crómico,  
3,33 g de ácido succínico y 1,67 g de succinimida. Cuando es-  
te constituyente precursor tiene un pH de 0,6-0,7 aproximada-  
15 mente, como se detalla en los ejemplos, se utiliza como con-  
trol y, cuando el ácido crómico se sustituye por dicromato  
dibásico, como se detalla en los ejemplos, este constituyente  
controlado resultante será representativo de esta invención.  
Independientemente, el constituyente resultante se mezcla  
20 después con los otros ingredientes de la composición previa  
al pintado, detallados más adelante, para formar una compo-  
sición previa al pintado que contiene polvo de cinc. Los pa-  
neles de ensayo limpios se recubren por inmersión en esta com-  
posición previa al pintado, se sacan y el exceso de composi-  
25 ción se escurre de los paneles y después se trata durante  
4,5 minutos en una estufa a una temperatura de 550°F (288°C).

Los otros ingredientes de la composición son 500 ml  
de agua, 1,5 g de un agente dispersante heteropolisacárido ,  
1 ml de formalina y una gota de un humectante que es un aduc-  
30 to de polietóxido modificado, no iónico, con una viscosidad



419732

1 a 25°C de 180 centipoises y una densidad a 25°C de 8,7 li-  
bras por galón (1,020 g/cm<sup>3</sup>). Estos ingredientes también in-  
cluyen el cinc en polvo. Salvo indicación en contrario, este  
5 cinc es un polvo "L-15" manufacturado por la American Smel-  
ting and Refining Co. El cinc en polvo tiene un tamaño medio  
de partícula de 5,1-5,3 micras aproximadamente, siendo alre-  
dedor del 7-11 % de las partículas de un tamaño mayor de  
10 micras; además, este cinc en polvo contiene alrededor del  
5-8 % en peso de partículas más pequeñas de 2 micras.

10 CAPA DE ACABADO DE IMPRIMACION Y APLICACION

15 Cuando los paneles prepintados son recubiertos con  
una capa de acabado de imprimación, la imprimación, inicial-  
mente, es un producto comercial constituido por una imprima-  
ción soldable rica en cinc, que al principio presenta un pe-  
so de 15,4 libras por galón (1,806 g/cm<sup>3</sup>), un volumen inicial  
de sólidos del 30 % y contiene inicialmente 64 % en peso de  
no volátiles. El componente ligante se prepara a partir de  
una resina epoxi de elevado peso molecular. Antes de su em-  
pleo, esta imprimación es reducida a una viscosidad de 45 se-  
20 gundos, medida en una cubeta Ford n° 4 con un disolvente ar-  
mático preparado sintéticamente a partir de petróleo y con  
un punto de inflamación de 145-150°F (62,8-65,6°C). Esta im-  
primación se aplica a todos los paneles prepintados exten-  
diendo la imprimación sobre el panel con una barra extendido-  
25 ra para formar una capa de imprimación lisa y uniforme so-  
bre cada uno de los paneles prepintados. Los paneles revesti-  
dos resultantes se tratan durante 4 minutos en una estufa a  
550°F (288°C).

30 ENSAYO DE ESTIRADO (ADHESION A CIZALLA)

La adhesión del sistema de revestimiento sobre el

419732



1 panel bajo una fuerza de cizalla se mide a continuación en el  
ensayo de estirado. En este ensayo, el panel es aceitado pri-  
meramente sobre ambos lados con un aceite ligero. Después el  
panel se estira mediante el ensayo de estirado; a continua-  
5 ción se comprime para devolverlo a su forma original y final-  
mente el panel, sin ser aceitado de nuevo, se somete otra  
vez al ensayo de estirado. Una vez sacado del segundo estira-  
do, se frota el panel para limpiarlo y después se examina vi-  
sualmente para determinar el porcentaje de metal desnudo ex-  
10 puesto o, alternativamente, el porcentaje del sistema de re-  
vestimiento conservado sobre el panel.

En este examen, se comparan los paneles unos con  
otros y generalmente se calcula el porcentaje de retención  
del sistema de revestimiento simplemente después de la ins-  
15 pección visual, aunque los paneles pueden ser posteriormente  
sumergidos durante 10 segundos en solución de sulfato de co-  
bre, que contiene 160 g de sulfato de cobre por litro de  
agua. Esto facilita la determinación visual del porcentaje  
del panel que ha quedado sin cubrir, debido a la deposición  
20 de sulfato de cobre sobre el acero de base, pero no sobre el  
cinc bruñido. Es decir, el cobre procedente del sulfato de co-  
bre no se deposita sobre el revestimiento donde el cinc ha  
sido pulimentado por rascado pero no ha sido eliminado hasta  
dejar el acero desnudo. Haciendo pasar el panel dos veces por  
25 el ensayo de estirado, se encuentra experimentalmente que los  
resultados obtenidos para la adhesión del revestimiento bajo  
una fuerza de cizalla presentan una mejor relación con los  
resultados observados en la industria. Por ejemplo, en la  
industria del automóvil, como ya se ha mencionado antes, fre-  
30 cuentemente los paneles revestidos de imprimación experimen-

10 DIC.



419732

1 tan hasta 5 o más operaciones posteriores, de estirado, prensado, desbaste, troquelado y doblado.

5 En el ensayo de estirado, más específicamente, se utiliza un aparato de chapa metálica Tinius Olsen Ductomatic, Modelo BP-612-N. Esta máquina es comúnmente utilizada en la industria del acero para determinar la ductilidad de los paneles de acero. En general, un panel de acero de aproximadamente 1,75 x 12" (44,45 x 304,8 mm) se sujeta firmemente entre unos troqueles macho y hembra, cada uno de ellos provisto de una apertura central para permitir que un pistón metálico ascienda a través de los troqueles hasta una distancia preseleccionada. El pistón fuerza al panel hacia arriba en la apertura del troquel macho, arrastrando y estirando parte del panel a través de una porción de la superficie a juego de los troqueles. Más especialmente, el troquel hembra, que mide aproximadamente 3,5 x 6 x 0,75" (88,9 x 152,4 x 19,05 mm) se coloca de manera que su apertura central de unas 2 x 1" (50,8 x 25,4 mm) esté situada directamente sobre el pistón.

15  
20 Entonces el panel de ensayo se coloca plano a través del troquel hembra de manera que una parte del panel sobresalga de un borde del troquel. El troquel macho, de dimensiones esencialmente iguales a las del troquel hembra, se coloca entonces sobre el panel de ensayo; su apertura central está situada sobre el pistón metálico. El troquel hembra está provisto en su superficie superior de dos aristas prominentes a través de la anchura del troquel, una a cada lado de la apertura y con una forma de U invertida. La cara inferior del troquel macho está mecanizada de manera que presenta dos ranuras en forma de U, cada una de ellas de unas 0,25" (6,35 mm) de profundidad, una a cada lado de la apertura.



419732

1 ra y a través de la anchura de la superficie inferior. Las  
aristas ajustan suavemente en las correspondientes ranuras,  
favoreciendo así la sujeción firme del panel de ensayo en-  
tre los troqueles. Asimismo, una configuración de ranuras/  
5 aristas proporciona dos superficies de asiento, es decir ras-  
cado, durante el ensayo, como se discutirá con más detalle  
más adelante.

10 En cada esquina, el troquel hembra dispone de un per-  
no que se prolonga hacia afuera para acoplarse a una apertu-  
ra correspondiente en el troquel macho. El objeto de estos  
pernos es mantener la estabilidad de los troqueles durante  
el ensayo y no están en contacto con el panel de ensayo. Des-  
pués de haber colocado el troquel macho, se hace bajar un  
15 cierre a charnela sobre el troquel macho y se cierra. La por-  
ción del panel de ensayo que sobresale de los troqueles se  
amordaza. Mediante esta acción, queda más firmemente esta-  
blecida la sujeción de aproximadamente la mitad del panel;  
así, durante el ensayo solamente alrededor de la otra mitad  
del panel queda libre para moverse y ser estirada durante el  
20 ensayo. Después de sujetar, la carga de mordaza del instru-  
mento se coloca en 3000 libras (1361 kg), se coloca la esfe-  
ra de estirado del instrumento en 10 y se deja que el pis-  
tón ascienda durante una distancia de unas 2,5" (63,5 mm).  
Durante este movimiento, se necesita alrededor de la primera  
25 media pulgada (12,7 mm) del recorrido del pistón para llevar  
el pistón en forma de cúpula redondeada a entrar en contacto  
con el panel y las aproximadamente 2" (50,8 mm) restantes del  
recorrido se emplean en realidad para estirar la mitad del  
panel a través de las superficies de los troqueles a juego.

30 En una operación típica para un acero de 0,036"

50 DIC  
419732



1 (0,914 mm), el pistón asciende con una fuerza de unas 2500-  
4000 libras (1134-1814 kg). La mitad del panel ensayado es  
5 estirada a través de tres superficies de asiento. Dos de  
ellas son proporcionadas por los bordes de la ranura en las  
configuraciones de ranura/arista. La tercera superficie de  
10 asiento es el borde de la apertura macho paralela y más pró-  
xima a la ranura que proporciona las otras dos superficies  
de asiento. La porción de panel que en realidad es sometida  
al ensayo mide típicamente alrededor de 1 3/4 x 2,5 pulgadas  
15 (44,4 x 63,5 mm). Con el acero de 0,036" (0,914 mm) antes  
mencionado, esta sección presentará frecuentemente una exten-  
sión total del metal del 20-25 % por encima de su longitud  
original, después del segundo estirado. Después de este es-  
tirado, la configuración general del panel muestra una por-  
ción central en forma de U que ha sido empujada hacia arriba  
hasta una distancia de unas 2" (50,8 mm) a partir de la su-  
perficie plana original.

ENSAYO DE RESISTENCIA A LA CORROSION

20 Los paneles son sometidos al ensayo de resistencia a  
la corrosión mediante el ensayo habitual de niebla salina pa-  
ra pinturas y barnices, descrito en la norma ASTM B-117-64.  
En este ensayo, los paneles se introducen en una cámara man-  
tenida a temperatura constante, donde son expuestos a una  
25 fina rociada (niebla) de una solución salina al 5 %, durante  
el periodo de tiempo indicado en el ejemplo. Al sacarlos de  
la cámara, los paneles se enjuagan con agua y después se se-  
can. El grado de corrosión, es decir, la cantidad de orín ro-  
jo, sobre los paneles de ensayo se determina por inspección  
visual mediante comparación de unos paneles con otros.

30

DO DIC



419732

EJEMPLO

1 Se preparan las composiciones de revestimiento pre-  
vio al pintado como las descritas anteriormente; los consti-  
tuyentes precursores de control tienen un pH de 0,6 o 0,7,  
5 según indican las tablas dadas más adelante. El constituyen-  
te precursor representativo de esta invención tiene un pH  
controlado de 2,45, conseguido sustituyendo el ácido crómico  
del constituyente precursor de control por 30 g/litro de di-  
cromato cálcico. Una composición resultante de control de re-  
10 vestimiento previo al pintado, indicada en la Tabla I como  
composición "Comparativa", contiene 150 g/l del cinc antes  
descrito, que contiene 2,9 % de óxido. La composición de re-  
vestimiento representativa de esta invención contiene 125 g/l  
15 del mismo cinc. Las composiciones obtenidas a partir del cons-  
tituyente comparativo y del constituyente de "pH controlado"  
presentan el pH del baño total indicado en la tabla. Los pa-  
neles revestidos, preparados como ya se ha descrito, tienen  
unos revestimientos con los pesos de cromo y de cinc indica-  
dos en la tabla.

20 Algunos paneles reciben una capa de acabado de la im-  
primación de acabado antes descrita. Algunos de estos pane-  
les se doblan y se seleccionan para el ensayo de resistencia  
a la corrosión (pulverización salina) y otros que no han si-  
do conformados se seleccionan para los ensayos de estirado.  
25 Los resultados de estos ensayos se encuentran en la siguien-  
te Tabla I, excepto los valores de la corrosión de los pane-  
les en la línea de doblado. Los resultados para la línea de  
doblado indican que se conserva la resistencia a la corrosión  
cuando el revestimiento contiene el constituyente de pH con-  
30 trolado de esta invención y estos resultados en cierto modo

419732



1 son similares a los obtenidos para la corrosión sobre la cara de los paneles.

TABLA I

Composición previa al pintado	pH del precursor	Peso del revestimiento previo al pintado*		Ensayo de estirado	
		Cr	Cinc	% del revestimiento retenido	Pulverización salina, corrosión, %
Comparativa	0,7	31 (333,7)	420 (4521)	94	<1**
pH controlado	2,45	40 (430,6)	420 (4521)	99	0***

10

\* En miligramos por pie<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>)

\*\* 136 horas.

15

\*\*\* 120 horas.

20

Se observará que el revestimiento que contiene el constituyente de pH controlado da una composición de revestimiento previo al pintado con un peso ligeramente mayor, pero solamente para el cromo. Así, se mantiene esencialmente la resistencia a la corrosión, ya que la diferencia de horas de ensayo no se considera como significativa. Los resultados del estirado son, sin embargo, excelentes para este constituyente precursor de pH controlado, ya que se obtiene un nivel superior al 90 % de retención cuando esta mejora del 5 % es extraordinariamente difícil de conseguir.

25

30

Otro de los constituyentes precursores de control se utiliza en la forma antes descrita para preparar una composición de revestimiento previo al pintado que contiene 150 gramos de cinc en polvo por litro. Sin embargo, en este caso el cinc en polvo tiene un tamaño medio de partícula de 2,75

419732<sup>10</sup> DIC.



1 micras y, como se observa en la Tabla II, un contenido de óxi-  
do de cinc de alrededor del 7 %. Se utiliza otro constituyen-  
te precursor de control para preparar una composición de re-  
vestimiento previo al pintado en la forma antes descrita,  
5 que contiene 150 gramos por litro de cinc en polvo. Sin em-  
bargo, el cinc en polvo tiene un tamaño medio de partícula  
de 3,5 micras y un contenido de óxido de cinc de alrededor  
del 7,55 %, como indica la Tabla II. El constituyente de pH  
controlado, antes descrito, también aparece aquí en la Ta-  
10 bla II. El pH de todas estas composiciones de revestimien-  
to preparadas se mide entonces al cabo de 1 hora después de  
preparar la composición y se encuentra que oscila solamente  
entre 4,9 y 5,2, como indica la Tabla II. También esta ta-  
15 bla muestra la estabilidad del baño, determinada por el tiem-  
po de gelificación.

TABLA II

Composi- ción pre via al pintado	Cinc en polvo		pH del precursor	Composición pre via al pintado	
	Oxido %	Conc. g/l		pH	Gelifica ción
Comparativa	7	150	0,6	4,9	7 horas
Comparativa	7,55	150	0,6	5,1	6 horas
pH controlado	2,9	125	2,45	5,2	>18 horas

20

25

30

Los resultados de la Tabla II ponen de manifiesto la gran estabilidad de los baños formados cuando se utiliza el constituyente de pH controlado. Esta deseable estabilidad se observa incluso en los baños donde el pH del baño final es esencialmente similar.

Para poner de manifiesto la incompatibilidad de un dicromato ilustrativo, se prepara una composición de revestimiento previo al pintado como se ha descrito anteriormente, pero el ácido crómico del constituyente precursor se sustituye

419732

10



1       Ye por dicromato sódico suficiente para que el pH del cons-  
tituyente precursor sea de 2,6. La composición de revesti-  
miento preparada a partir de este constituyente contiene  
5       150 g/litro del cinc comercial antes descrito. Los paneles  
se recubren con la composición resultante de revestimiento  
previo al pintado y se intenta solidificar el revestimiento  
resultante sobre los paneles en la forma antes descrita.  
Sin embargo, después de calentar durante 4,5 minutos a una  
temperatura de la estufa de 550°F (288°C) y a continuación  
10       enfriar con agua, el revestimiento no ha solidificado. Esto  
se observa fácilmente por el color amarillo del agua de en-  
friamiento, que indica la presencia de una sustancia crómica  
soluble en el agua, así como por la observación de la super-  
ficie del panel de acero brillante donde la eliminación del  
15       revestimiento es completa o prácticamente completa. Por lo  
tanto, estos paneles se preparan con fines comparativos sola-  
mente y ponen de manifiesto la incompatibilidad del dicroma-  
to monobásico.

20       En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25       1. Un método de preparación de un substrato metáli-  
co revestido, resistente a la corrosión, con un revestimien-  
to adherente previo al pintado, procedente de una composi-  
ción de revestimiento previo al pintado que contiene una sus-  
tancia que proporciona cromo hexavalente y cinc pulverulento,  
cuyo método consiste en:

30       (1) preparar un constituyente precursor exento de  
cinc pulverulento por adición a un medio acuoso de una sus-  
tancia que proporciona cromo hexavalente dibásico más un agen

M 6

419732



1 te reductor para el cromo hexavalente proporcionado por dicha sustancia, de manera que el pH del medio acuoso quede ajustado entre 0,3 y 6 aproximadamente;

5 (2) mezclar el constituyente precursor resultante con una sustancia adicional de la composición de revestimiento previo al pintado que incluye el cinc pulverulento;

(3) aplicar la composición de revestimiento previo al pintado resultante a un sustrato metálico y

10 (4) permitir la evaporación de los constituyentes volátiles del revestimiento para obtener sobre dicho sustrato un revestimiento previo al pintado, resistente a la corrosión.

15 2. Un método según la Reivindicación 1, donde dicha composición de revestimiento contiene más de unos 50 g por litro de cinc pulverulento y dicho constituyente precursor contiene dicromato dibásico en cantidad suficiente para proporcionar a dicha composición de revestimiento una relación ponderal de cromo, expresado como  $\text{CrO}_3$ , a cinc pulverulento no muy inferior a 0,03:1.

20 3. Un método según la Reivindicación 2, donde dicho medio acuoso tiene un pH comprendido entre 1 y 3 aproximadamente y el catión de dicho dicromato dibásico está seleccionado entre el grupo formado por magnesio, estroncio, cinc, calcio y sus mezclas.

25 4. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado por utilizar en el constituyente precursor un agente reductor constituido por lo menos en parte por un ácido carbónico.

30 5. Un método según la Reivindicación 4, donde dicho ácido es un ácido dicarboxílico y también hay presente

ME

419732



1 una sustancia orgánica adicional seleccionada entre el grupo  
formado por succinimida, acrilamida y ácido aspártico.

6. Un método según la Reivindicación 1, caracteriza-  
do porque el líquido de dicho medio acuoso contiene además  
5 una sustancia seleccionada entre el grupo formado por alco-  
holes terciarios, hidrocarburos clorados y mezclas de los  
mismos.

7. Un método según la Reivindicación 1, donde los  
constituyentes volátiles del revestimiento son volatilizados  
10 por lo menos en parte mediante calefacción aplicada a la  
composición de revestimiento a temperatura elevada.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN  
METODO DE PREPARACION DE UN SUBSTRATO METALICO REVESTIDO,  
15 RESISTENTE A LA CORROSION.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente memoria descriptiva que consta de treinta páginas me-  
canografiadas.

20

Madrid, 17 octubre 1.973  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

25

30