



10  
1973

Nº 419.735

# 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 UNA

COMPOSICION DE REVESTIMIENTO PREVIO

AL PINTADO "

Prioridad: Patente estadounidense n.º 298.665 del 18-10-72



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Las composiciones de tratamiento de metales, que contienen ácido crómico 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 ajuste del pH. La clave de este ajuste no se encuentra en la preparación del baño final, más bien el ajuste se realiza durante la preparación de un componente precursor que contiene ácido crómico. Este componente de pH ajustado 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

198 DIC.



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

5 En otras composiciones de revestimiento que contienen ácido crómico o sus equivalentes, pero que no son del tipo de revestimiento por conversión, también puede ser importante el pH. Por ejemplo, en la patente estadounidense 3.630.789 es formulada una solución de tratamiento para su aplicación a sustratos metálicos a pesar de que puede estar  
10 exenta de iones tales como los iones fluoruro y también de ácidos fuertes para atacar al metal. 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 impedir la reacción de los ingredientes de la composición antes de su aplicación, pero conservando un baño que sirva de  
15 tratamiento eficaz de los metales de base.

En el continuo desarrollo de las composiciones de revestimiento que son soluciones de tratamiento, y que también pueden ser denominadas composiciones de ligadura como en  
20 la patente estadounidense 3.382.081, uno de los progresos realizados comprende la formulación con un metal pulverulento, especialmente con cinc pulverulento. Así, en la patente estadounidense 3.671.331 se describe el empleo de cinc finalmente dividido, muy especialmente en los revestimientos de  
25 ligadura, es decir, en las composiciones que contienen una sustancia que proporciona cromo hexavalente, como ácido crómico, y un agente para reducir el cromo hexavalente proporcionado por el ácido crómico. Además, la patente estadounidense 3.687.738 describe la puesta a punto de una composi-

30

108 DIC.



1 ción de revestimiento que puede contener, como ingredientes  
principales, cinc pulverulento más ácido crómico. En la for-  
mulación de estas composiciones lo más interesante es obte-  
ner una composición de revestimiento con una mayor estabilidad  
5 del baño. En este aspecto, sería especialmente interesante  
que esta mayor estabilidad del baño incluyera la ausencia de  
gelificación, ya que este fenómeno es prácticamente irrever-  
sible.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 Ahora se ha encontrado que estos baños de revesti-  
miento que contienen un metal pulverulento, es decir cinc  
finamente dividido, pueden ser formulados de manera que pre-  
sented una mayor estabilidad del baño. Esta mayor estabili-  
dad del baño se obtiene mediante el control del pH de la com-  
15 posición de revestimiento. Sorprendentemente, la clave de es-  
te 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 compo-  
sición.

20 Más especialmente, la clave de la estabilidad del ba-  
ño reside en el control del pH del constituyente precursor  
que contiene el ácido crómico y también puede contener el  
agente reductor para el cromo hexavalente proporcionado por  
el ácido crómico. Además de la mayor estabilidad del baño,  
25 este control del pH permite obtener revestimientos subsiguien-  
tes sobre los substratos metálicos, previos al pintado, que  
aumentan la adhesión de las capas de acabado y especialmente  
así bajo fuerzas de cizalladura. Esta fuerza de cizalla para  
el revestimiento combinado resultante puede encontrarse típi-  
30 camente cuando las piezas metálicas revestidas son sometidas



1 a las operaciones continuas de conformación de metales, ini-  
ciadas por estiramiento o prensado y continuadas a través de  
una serie de operaciones de desbaste, troquelado y doblado.

5 En un aspecto, esta invención se dirige a un consti-  
tuyente precursor para la preparación de una composición de  
revestimiento previo al pintado, conteniendo esta composi-  
ción de revestimiento cinc pulverulento y estando adaptada  
para el tratamiento de substratos metálicos para comunicarles  
resistencia a la corrosión, comprendiendo este constituyente  
10 precursor un medio acuoso, ácido crómico y un agente compati-  
ble de ajuste del pH; el ácido crómico está presente en can-  
tidad suficiente para comunicar al agua un pH inferior a 0,8  
y el agente compatible de ajuste del pH está presente en can-  
tidad suficiente para formar un constituyente precursor con  
15 un pH ajustado entre 0,8 y aproximadamente 6.

Esta invención también se dirige a la preparación  
de composiciones de revestimiento previo al pintado, así co-  
mo al método de preparación de substratos metálicos revesti-  
dos, resistentes a la corrosión, provistos de revestimientos  
20 adherentes previos al pintado. La invención se refiere tam-  
bién a estos substratos metálicos revestidos que además re-  
ciben una capa de acabado y también a los artículos metáli-  
cos revestidos así producidos.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 El constituyente precursor para preparar la composi-  
ción de revestimiento previo al pintado contiene como ingre-  
diente clave el ácido crómico. Este proporciona el cromo he-  
xavalente al constituyente precursor y también puede ser pro-  
porcionado al constituyente por equivalentes del ácido cró-  
mico, por ejemplo por trióxido de cromo o por anhídrido cró-  
30



1 mico. Aunque el ácido crómico puede encontrarse en el consti-  
tuyente precursor en pequeña cantidad, por ejemplo a una con-  
centración equivalente a alrededor de 10 g de  $\text{CrO}_3$  por litro,  
para compensar cierto efecto de dilución al preparar una  
5 composición de revestimiento a partir de un constituyente pre-  
cursor, el ácido crómico puede estar presente en cantidades  
considerablemente mayores, por ejemplo de 200-500 gramos de  
 $\text{CrO}_3$  por litro de agua. Puede ser conveniente formular el  
constituyente precursor en un lugar alejado de su punto de  
10 uso. En este caso, la proporción del medio acuoso en el cons-  
tituyente es reducida normalmente al mínimo y se alcanzan can-  
tidades muy importantes de ácido crómico en el constituyente.  
Sin embargo, lo más corriente es formular una composición pre-  
cursora, independientemente de si este constituyente se utili-  
15 zará en el punto de formulación o será formulado y transpor-  
tado antes de su uso, que contenga entre 20 y 200 g aproxima-  
damente de ácido crómico por litro. Para una composición de  
revestimiento que deba contener los ingredientes clave ácido  
crómico y cinc pulverulento, como la descrita en la patente  
20 estadounidense 3.687.738, el constituyente precursor más sen-  
cillo puede estar exento de los agentes reductores del cromo  
hexavalente proporcionado por el ácido crómico. De otra forma,  
este constituyente contendrá en general además este agente  
reductor como principal ingrediente.

25 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 son útiles en las  
composiciones de revestimiento previo al pintado que contie-  
nen ácido crómico y un agente reductor para el mismo. Sin em-  
30 bargo, es necesario que el agente reductor o la combinación



1 de agentes reductores presente en el constituyente precursor  
sea soluble en agua en grandes cantidades pero al mismo tiempo  
forme sobre el substrato metálico un revestimiento subsi-  
guiente previo al pintado que sea insoluble en agua. Además,  
5 para mayor eficacia de preparación y uso del constituyente  
precursor, se prefiere que el agente reductor sea completamen-  
te soluble en agua.

Además es muy ventajoso que el agente reductor pre-  
sente una acción reductora disminuída o nula frente al cromo  
10 hexavalente durante la formulación del constituyente precu-  
sor, aunque esto carece de importancia cuando el ácido cró-  
mico se encuentra presente en el constituyente en grandes can-  
tidades, v.g. a una concentración equivalente a más de unos  
20 gramos por litro. Cuando la cantidad de ácido crómico es  
15 mayor de unos 20 gramos por litro, una mezcla del ácido con  
el agente reductor presentará generalmente un pH del agua in-  
ferior a 0,8 aproximadamente, ya que la relación molar de  
 $CrO_3$  a agente reductor es en general del orden de 4:1 pero  
puede ser mayor. Sin embargo, esta relación también puede ser  
20 menor, por ejemplo de 0,8:1.

Aunque se considera en esta invención el uso de uno  
cualquiera de los diversos agentes reductores que pueden es-  
tar presentes para reducir al cromo hexavalente, por razones  
de eficacia y economía se prefiere utilizar los agentes reduc-  
25 tores ácidos. Más especialmente, estos son el ácido succíni-  
co o los otros ácidos dicarboxílicos de hasta 14 átomos de  
carbono, como los descritos en la patente estadounidense  
3.382.081. A excepción del ácido succínico, estos ácidos pue-  
den ser utilizados por sí solos o bien pueden ser utilizados  
30 en mezclas entre sí o en mezcla con otras sustancias orgáni-



1 cas ilustradas por el ácido aspártico, la acrilamida o la suc-  
cinimida. Otras combinaciones útiles adicionales que son consi-  
deradas aquí especialmente son las combinaciones de ácidos mo-  
no-, tri- o poli-carboxílicos en combinación con sustancias  
5 orgánicas adicionales, como se ha descrito en la patente es-  
tadounidense 3.519.501. También son útiles los agentes reduc-  
tores que pueden ser de carácter ácido, y por lo tanto espe-  
cialmente útiles en esta invención, que han sido descritos en  
las patentes estadounidenses 3.535.166 y 3.535.167. Típicamen-  
10 te, estos agentes reductores proporcionarán fácilmente solu-  
ciones en agua junto con ácido crómico con un pH inferior a  
0,8.

Prácticamente la totalidad de las composiciones de  
revestimiento previo al pintado, y así prácticamente la totali-  
15 dad de los constituyentes precursores, son simples composicio-  
nes acuosas, evidentemente por razones económicas. Pero pueden  
utilizarse otras sustancias adicionales o alternativas para  
constituir el medio líquido, que han sido descritas, por ejem-  
plo, en la patente estadounidense 3.437.531, tales como mez-  
20 clas de hidrocarburos clorados y un alcohol terciario, inclu-  
do el alcohol terc-butílico, así como otros alcoholes distin-  
tos del alcohol terc-butílico. Resultará evidente que en la  
selección del medio líquido para el constituyente precursor,  
el aspecto económico es de la máxima importancia y, por lo  
25 tanto, este medio contendrá casi siempre líquidos comerciales  
fácilmente asequibles.

El componente clave final del constituyente precur-  
sor es el agente compatible de ajuste del pH. Las caracterís-  
ticas que determinan la compatibilidad de este agente son una  
30 solubilidad suficiente en la solución acuosa de ácido crómico



1 del constituyente precursor para conseguir el ajuste del pH  
necesario. La compatibilidad también se basa en que el agente  
de ajuste del pH forme revestimientos finales, después de  
la aplicación al substrato metálico de la composición de re-  
5 vestimiento previo al pintado y del tratamiento térmico, que  
posteriormente sean insolubles en agua. Una característica  
adicional que determina la compatibilidad de este agente es  
que sea esencialmente inerte químicamente frente al ácido  
crómico, es decir, que se comporte en la solución del consti-  
10 tuyente precursor de tal manera que no reduzca perjudicial-  
mente al cromo hexavalente proporcionado por el ácido crómico.  
Por lo tanto, la reducción del cromo hexavalente debe ser  
esencial o completamente la función del agente reductor. Sin  
embargo, se considera el uso de agentes reductores compati-  
15 bles que presenten un pequeño efecto reductor del cromo hexa-  
valente siempre que este efecto pueda ser compensado por la  
provisión de ácido crómico suficiente en el constituyente pre-  
cursor para su acción subsiguiente sobre el agente reductor.  
Por ejemplo, puede ser suficiente proporcionar una relación  
20 molar de  $\text{CrO}_3$  a agente reductor, después de ajustar el pH,  
superior a aproximadamente 0,5:1 o cualquier otra relación  
que permita conseguir unas características convenientes del  
revestimiento, v.g. resistencia a la corrosión e insolubili-  
dad en agua.

25 Los agentes compatibles de ajuste del pH representa-  
tivos son los óxidos metálicos inorgánicos y el hidróxido  
de litio. Los metales superiores del grupo IA, es decir so-  
dio y potasio, pueden ser en principio adecuados para ajus-  
tar el pH. Sin embargo, se ha encontrado que los revestimien-  
30 tos subsiguientes sobre substratos metálicos son solubles en



1        agua y, por lo tanto, estos agentes no son adecuados como  
agentes compatibles de ajuste del pH. Otros óxidos e hidróxi-  
dos metálicos que, sin embargo, son compatibles pueden ser  
5        suministrados por los metales del Grupo IIA, v.g. óxido de  
calcio o metales de los grupos superiores al IIA, es decir  
hacia la derecha del Grupo IIA del Sistema Periódico, tal  
como óxido de cinc como representativo del Grupo IIB. Siem-  
pre que estas sustancias sean compatibles, se consideran co-  
mo agentes adecuados de ajuste del pH.

10        Aunque los agentes representativos de ajuste del pH,  
además de los ya mencionados, incluyen el hidróxido cálcico,  
el óxido magnésico y el óxido de estroncio, el óxido de cinc  
antes citado es especialmente preferido por su eficacia. Es  
notable el hecho de que la mezcla subsiguiente del consti-  
15        tuyente precursor de pH ajustado con otros constituyentes de  
la composición de revestimiento previo al pintado incluya la  
mezcla con cinc pulverulento. Necesariamente este cinc esta-  
rá oxidado en parte, es decir, inherentemente contiene algo  
de óxido de cinc. Pero el revestimiento previo al pintado re-  
20        sultante no presentará las mismas características deseables  
que el revestimiento obtenido a partir de una composición  
preparada con un constituyente precursor donde el óxido de  
cinc, distinto del óxido asociado al cinc pulverulento, se  
agrega directamente al constituyente precursor.

25        Aunque el agente puede mezclarse con el constituyen-  
te precursor para comunicarle a este último un pH ajustado  
comprendido aproximadamente entre 0,8 y 6, por razones econó-  
micas este agente se utiliza ventajosamente en una cantidad  
tal que comunique al constituyente un pH entre 1 y 3 aproxi-  
30        madamente. Naturalmente, esta cantidad dependerá de la con-



1       centración del ácido crómico en el constituyente precursor y  
además, por ejemplo, de la concentración del agente reductor  
y del poder neutralizante del agente de ajuste del pH.

5       Después de formulado el constituyente precursor con  
sus ingredientes apropiados y el pH adecuado, está listo para  
mezclarlo con sustancias adicionales de la composición de re-  
vestimiento previo al pintado. Estas son el cinc finamente di-  
vidido que, como ya se ha dicho, contendrá algo de óxido. No  
es comercialmente factible ni practicable obtener un cinc fi-  
10       namente dividido que prácticamente no contenga nada de óxido.  
El cinc pulverulento puede contener óxido en una proporción  
de hasta el 12-15 % de óxido o más, calculado sobre el peso  
total del cinc. Sin embargo, es más corriente que el cinc  
presente un contenido de óxido inferior al 10 %, por ejemplo  
15       del 3-5 % en peso. Siempre que el constituyente precursor es-  
té apropiadamente preparado de acuerdo con esta invención,  
el contenido de óxido del cinc puede presentar estas amplias  
variaciones y generalmente no forma composiciones de revesti-  
miento previo al pintado indeseables.

20       Como saben los expertos en esta técnica, el cinc en  
partículas contiene cantidades muy pequeñas de otros ingre-  
dientes. Son ilustrativos de estos otros materiales alrede-  
dor del 0,2 % o menos de plomo y hierro y alrededor de 0,1 %  
en peso de cadmio. En las composiciones de revestimiento pre-  
25       vio al pintado de la técnica anterior se ha considerado el  
empleo de mezclas de metales pulverulentos, como se indica,  
por ejemplo, en la patente estadounidense 3.687.738. Por lo  
tanto, también se considera en esta invención que el cinc  
30       pulverulento sea en realidad una mezcla metálica pulverulenta,  
conteniendo por ejemplo hasta 20 % en peso o más de aluminio



1 pulverulento, siendo el resto cinc en partículas.

5 El cinc finamente dividido puede ser premezclado por sustancias adicionales, antes de añadir el cinc a la composición, por ejemplo con otros materiales metálicos en partículas, para formar la composición de revestimiento previo al pintado. Por ejemplo, ya se ha indicado en la patente estadounidense 3.318.716 la formación de una mezcla de escamas de aluminio, un glicol polimérico y un agente humectante. Sustituyendo 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 dispersable en agua y un agente espesante. La mezcla también puede contener sustancias tales como agentes dispersantes, agentes suspensoros, agentes antiespumantes y similares. Esta mezcla puede ser preparada con un líquido orgánico tal como dietilenglicol y un agente espesante como la hidroxietilcelulosa; otros espesantes adicionales útiles son los heteropolisacáridos. Estas mezclas también pueden ser acuosas y además pueden 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 aproximadamente de espesante, calculado sobre el peso de la mezcla con exclusión del medio líquido. Cuando se emplea un líquido orgánico 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 mezclas pueden ser fácilmente combinadas con el constituyente precursor de la composición de revestimiento previo al pintado para preparar una composición lista para la aplicación.

30 Estas composiciones pueden ser aplicadas al substra-



1 to metálico por cualquier método convencional para el revestimiento de un sustrato con un líquido, por ejemplo revestimiento por inmersión, revestimiento a rodillo o revestimiento a rodillo invertido, revestimiento en cortina, pulverización sin aire, revestimiento con brocha giratoria, pulverización a presión o una combinación de estas técnicas, como, por ejemplo, técnicas de pulverización y a brocha. En cualquier método, esta aplicación generalmente proporciona un revestimiento previo al pintado sobre el sustrato metálico, cuyo

5 espesor está comprendido aproximadamente entre 20 y 500 mg de cinc pulverulento por pie<sup>2</sup> (929 cm<sup>2</sup>) de sustrato revestido. Esta cantidad puede depender del sustrato a revestir, del número de revestimientos a aplicar, del uso final considerado y de si se considera o no la aplicación de una capa de acabado.

10 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 temperatura ambiente o por un secado al aire acelerado a una temperatura elevada tal como 200<sup>o</sup>F (93<sup>o</sup>C) o más. Este tratamiento

15 térmico, por ejemplo en estufa, permite formar el revestimiento insoluble en agua sobre el sustrato metálico. El tratamiento del sustrato a una temperatura elevada puede realizarse precalentando el metal antes de la aplicación de la composición de revestimiento previo al pintado pero, en cualquier

20 caso, de manera que las temperaturas de tratamiento no pasen con frecuencia de una temperatura comprendida aproximadamente entre 450 y 1000<sup>o</sup>F (232-538<sup>o</sup>C), aunque se pueden utilizar 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 de trata-

25

30



1 miento más elevadas, el calentamiento puede realizarse en una fracción de un 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 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 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 encolado que contiene un metal pulverulento tal como cinc finamente dividido, 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 composición de pintura a base de cinc, adecuada para su aplica-

30



1 ción a una superficie metálica antes de la soldadura, donde  
los ingredientes clave son no solamente el cinc en partículas  
sino también un vehículo líquido que comprende un ligante re-  
sinoso formador de película, tal como una resina epoxi. Aná-  
5 logamente, la patente estadounidense 3.118.048 describe una  
composición de revestimiento, que puede ser aplicada antes de  
la soldadura y cuyos principales ingredientes son un disolven-  
te que constituye por lo menos una parte del vehículo líquido  
y contiene además un componente o ligante resinoso sintético  
10 formador de película, del que son ilustrativas las resinas  
alquídicas modificadas. En general, los pigmentos en partícu-  
las eléctricamente conductores en las imprimaciones soldables  
son aluminio, cobre, cadmio, acero, carbón, cinc o magnetita,  
es decir, el óxido de hierro magnético, y estas imprimaciones  
15 de especial interés incluyen estos pigmentos de mayor tamaño  
que el cinc en partículas en el revestimiento previo al pinta-  
do. Asimismo, los componentes ligantes pueden ser poliestire-  
no, caucho clorado o isomerizado, poli(acetato de vinilo) y  
copolímeros de poli(cloruro de vinilo)/poli(acetato de vinilo),  
20 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 rela-  
25 ción de polvo de cinc a óxido de cinc de 4:1 aproximadamente,  
aunque esta relación puede ser de hasta de 9:1. Las concen-  
traciones totales de pigmento pueden variar considerablemente  
y dependen normalmente de la relación entre el cinc y el óxi-  
do de cinc. Asimismo, los ingredientes en la formulación de  
30 la capa de acabado dependen típicamente de la relación entre



1 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 óleo-resinoso. A relaciones mayores de  
4:1 y con unas concentraciones de pigmento que llegan a ser  
5 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 como-  
10 didad, "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 representa-  
tivos de estos ligantes los silicatos de metales alcalinos,  
los ésteres silícicos orgánicos o un sol coloidal de sílice.  
15 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 sili-  
cato amónico orgánico. Aunque estos revestimientos de silica-  
20 to no son típicamente empleados antes de la soldadura, la pa-  
tente 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 cargas iner-  
tes de silicato, cinc en polvo y ésteres parcialmente hidroliz-  
25 zados de ligantes metálicos anfóteros, por ejemplo silicato  
de etilo. En la patente estadounidense 2.944.919, la com-  
posición de revestimiento acuosa que contiene un silicato só-  
dico puede contener también un metal finamente dividido ade-  
más del cinc, tal como magnesio, aluminio, manganeso y tita-  
30 nio.



1 Aunque al considerar la capa de acabado sobre la su-  
perficie metálica prepintada, son de especial interés las ca-  
pas de acabado que acabamos de describir, el substrato metá-  
lico puede ser acabado además con cualquier pintura adecuada,  
5 es decir, una pintura, una imprimación, un esmalte, un bar-  
niz 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 bar-  
nices óleo-resinosos. Las pinturas pueden ser reducidas con  
10 disolvente o reducidas con agua, como por ejemplo los látex o  
las resinas solubles en agua, incluidos los alquidos modifi-  
cados o solubles o bien las pinturas pueden contener disol-  
ventes reactivos como en los poliésteres o los poliuretanos.

15 Especialmente cuando el substrato metálico a reves-  
tir 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 metáli-  
co soldable la composición de revestimiento previo al pintado  
de esta invención, este substrato puede ser recubierto con  
20 una imprimación soldable y después, a continuación de la sol-  
dadura, se aplica una nueva capa de acabado al sistema metá-  
lico resultante. Las imprimaciones soldables, y frecuentemen-  
te las imprimaciones de silicato, son formuladas teniendo en  
cuenta durante la formulación las posteriores capas de acaba-  
do de estas imprimaciones. Como por lo menos las imprimacio-  
25 nes soldables contienen típicamente un pigmento eléctricamen-  
te conductor, la capa de acabado puede ser una imprimación  
electrodepositada.

30 La electrodeposición de materiales formadores de  
película es muy conocida y puede comprender la electrodeposi-



1 ción de un material simplemente formador de película en un  
baño, cuyo baño puede contener uno o más pigmentos, partícu-  
las metálicas, aceites secativos, colorantes, extendedores  
5 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-  
tria del automóvil, los materiales formadores de película de-  
positados anódicamente, como ilustra la patente estadouni-  
10 dense 3.230.162. Dentro de estos sistemas de revestimiento  
combinados pueden incluirse las pinturas de cinc depositadas  
electroforéticamente. Estas pueden ser depositadas, por ejem-  
plo, sobre la superficie metálica tratada con una pintura  
previa de esta invención y la pintura de cinc depositada pro-  
15 porciona el revestimiento intermedio para la subsiguiente ca-  
pa de acabado. En la patente estadounidense 3.464.906, se  
describe una pintura al cinc que puede ser electrodepositada  
y contiene una resina soluble o dispersable en agua como li-  
gante en un medio acuoso.

20 Anteriormente hemos hecho referencia a la soldadura  
y especialmente a la soldadura en arco. Siempre que el subs-  
trato metálico sea soldable, la composición de revestimiento  
previo al pintado puede ser adaptada para comunicar al subs-  
trato metálico una capacidad de soldadura continua, además  
25 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-  
tente estadounidense 3.687.738 que permiten conservar la ca-  
pacidad de soldadura del sustrato. Además, cuando nos refe-  
rimos aquí a ella, la subsiguiente soldadura en consideración  
30



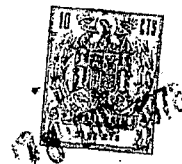
1 puede ser soldadura por resistencia eléctrica y ésta puede ser  
soldadura por puntos, es decir, soldadura por resistencia  
eléctrica localizada o soldadura por costura, por ejemplo  
con electrodos de rodillo.

5 Antes de la aplicación de la composición de revestimiento  
previa al pintado a un substrato metálico, generalmente  
es aconsejable eliminar la materia extraña de la superficie  
metálica mediante limpieza y desengrasado a fondo. El  
desengrasado puede realizarse con agentes conocidos como me-  
10 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 substrato puede ser sometido a limpieza  
y decapado, por ejemplo con un agente decapante formado por  
un ácido inorgánico fuerte.

Los siguientes ejemplos indican una forma de puesta en  
práctica de la invención pero no deben ser considerados como  
20 limitativos de la misma. En los ejemplos, se han empleado los  
siguientes procedimientos.

#### PREPARACION DE LOS PANELES DE ENSAYO

Se preparan unos paneles de ensayo de acero para re-  
25 vestimiento, típicamente de 4 x 8" (101,6 x 203,2 mm), todos  
ellos paneles de acero bajo en carbón laminados en frío, fro-  
tando primero con una muñequilla limpiadora que es una muñe-  
quilla porosa fibrosa de fibra sintética impregnada con un  
abrasivo. A continuación, los paneles frotados se sumergen  
30 en una solución limpiadora que contiene típicamente un hidro-  
carburo clorado y mantenida a unos 180°F (82°C) o que con-



1 tiene de 1 a 5 onzas por galón de agua (7,49-37,45 g/litro)  
de una mezcla de 25 % en peso de fosfato tripotásico y 75 %  
de hidróxido potásico. Este baño alcalino se mantiene a una  
5 temperatura de unos 150-180°F (65,5-82°C). Después de la lim  
pieza, los paneles se enjuagan con agua templada y preferi-  
blemente se secan.

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,  
10 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-  
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 constituyen-  
15 te controlado resultante será representativo de esta inven-  
ción. Independientemente, el constituyente resultante se mez-  
cla después con los otros ingredientes de la composición pre-  
via al pintado, detallados más adelante, para formar una com-  
posición previa al pintado que contiene polvo de cinc. Los  
20 paneles de ensayo limpios se recubren por inmersión en esta  
composición previa al pintado, se sacan y el exceso de compo-  
sición 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  
25 de agua, 1,5 g de un agente dispersante heteropolisacárido,  
1 ml de formalina y una gota de un humectante que es un aduc-  
to de polietóxido modificado, no iónico, con una viscosidad a  
25°C de 180 centipoises y una densidad a 25°C de 8,7 libras  
por galón (1,020 g/cm<sup>3</sup>). Estos ingredientes también incluyen  
30 el cinc en polvo. Salvo indicación en contrario, este cinc

18



1 es un polvo "L-15" manufacturado por la American Smelting  
and Refining Co. El cinc en polvo tiene un tamaño medio de  
partícula de 5,1-5,3 micras aproximadamente, siendo alrede-  
5 dor del 7-11 % de las partículas de un tamaño mayor de 10 mi-  
cras; además, este cinc en polvo contiene alrededor del  
5-8 % en peso de partículas más pequeñas de 2 micras.

#### CAPA DE ACABADO DE IMPRIMACION Y APLICACION

10 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  
15 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-  
gundos, medida en una cubeta Ford nº 4 con un disolvente aró-  
mático preparado sintéticamente a partir de petróleo y con  
un punto de inflamación de 145-150°F (62,8-65,6°C). Esta im-  
20 primación se aplica a todos los paneles prepintados extendien-  
do la imprimación sobre el panel con una barra extendedora  
para formar una capa de imprimación lisa y uniforme sobre  
cada uno de los paneles prepintados. Los paneles revestidos  
resultantes se tratan durante 4 minutos en una estufa a 550°F  
25 (288°C).

#### ENSAYO DE ESTIRADO (ADHESION A CIZALLA)

30 La adhesión del sistema de revestimiento sobre el pa-  
nel 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



1 panel se estira mediante el ensayo de estirado; a continua-  
ción se comprime para devolverlo a su forma original y fi-  
nalmente el panel, sin ser aceitado de nuevo, se somete otra  
vez al ensayo de estirado. Una vez sacado del segundo esti-  
5 rado, se frota el panel para limpiarle y después se examina  
visualmente para determinar el porcentaje de metal desnudo  
exposto o, alternativamente, el porcentaje del sistema de  
revestimiento conservado sobre el panel.

En este examen, se comparan los paneles unos con otros  
10 y generalmente se calcula el porcentaje de retención del sis-  
tema de revestimiento simplemente después de la inspección  
visual, aunque los paneles pueden ser posteriormente sumer-  
gidos durante 10 segundos en solución de sulfato de cobre,  
que contiene 160 g de sulfato de cobre por litro de agua. Es-  
15 to facilita la determinación visual del porcentaje del panel  
que ha quedado sin cubrir, debido a la deposición de sulfato  
de cobre sobre el acero de base, pero no sobre el cinc bruñi-  
do. Es decir, el cobre procedente del sulfato de cobre no se  
deposita sobre el revestimiento donde el cinc ha sido puli-  
20 mentado por rascado pero no ha sido eliminado hasta dejar el  
acero desnudo. Haciendo pasar el panel dos veces por el en-  
sayo de estirado, se encuentra experimentalmente que los re-  
sultados obtenidos para la adhesión del revestimiento bajo  
una fuerza de cizalla presentan una mejor relación con los  
25 resultados observados en la industria. Por ejemplo, en la  
industria del automóvil, como ya se ha mencionado antes, fre-  
cuentemente los paneles revestidos de imprimación experimen-  
tan hasta cinco o más operaciones posteriores, de estirado,  
prensado, desbaste, troquelado y doblado.  
30



1           En el ensayo de estirado, más específicamente, se uti-  
liza 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 pa-  
neles de acero. En general, un panel de acero de aproximada-  
5           mente 1,75 x 12" (44,45 x 304,8 mm) se sujeta firmemente en-  
tre unos troqueles macho y hembra, cada uno de ellos provis-  
to de una apertura central para permitir que un pistón metá-  
lico ascienda a través de los troqueles hasta una distancia  
10           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  
15           coloca de manera que su apertura central de unas 2 x 1"  
(50,8 x 25,4 mm) esté situada directamente sobre el pistón.

Entonces el panel de ensayo se coloca plano a través  
del troquel hembra de manera que una parte del panel sobre-  
salga de un borde del troquel. El troquel macho, de dimensio-  
20           nes 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 pro-  
visto en su superficie superior de dos aristas prominentes a  
través de la anchura del troquel, una a cada lado de la aper-  
25           tura y con una forma de U invertida. La cara inferior del  
troquel macho está mecanizada de manera que presenta dos ra-  
nuras en forma de U, cada una de ellas de unas 0,25" (6,35  
mm) de profundidad, una a cada lado de la apertura y a través  
de la anchura de la superficie inferior. Las aristas ajustan  
30           suavemente en las correspondientes ranuras, favoreciendo así



1 la sujeción firme del panel de ensayo entre los troqueles.  
Asimismo, una configuración de ranuras/aristas proporciona  
dos superficies de asiento, es decir, rascado, durante el en-  
sayo, como se discutirá con más detalle más adelante.

5 En cada esquina, el troquel hembra dispone de un per-  
no que se prolonga hacia afuera para acoplarse a una apertura  
correspondiente en el troquel macho. El objeto de estos per-  
nos es mantener la estabilidad de los troqueles durante el en-  
sayo y no están en contacto con el panel de ensayo. Después de  
10 haber colocado el troquel macho, se hace bajar un cierre a  
charnela sobre el troquel macho y se cierra. La porción del  
panel macho que sobresale de los troqueles se amordaza. Me-  
diante esta acción, queda más firmemente establecida la su-  
jeción de aproximadamente la mitad del panel; así, durante el  
15 ensayo solamente alrededor de la otra mitad del panel queda  
libre para moverse y ser estirada durante el ensayo. Después  
de sujetar, la carga de mordaza del instrumento se coloca en  
3000 libras (1361 kg), se coloca la esfera de estirado del  
instrumento en 10 y se deja que el pistón ascienda durante una  
20 distancia de unas 2,5" (63,5 mm). Durante este movimiento,  
se necesita alrededor de la primera media pulgada (12,7 mm)  
del recorrido del pistón para llevar el pistón en forma de cu-  
pula redondeada a entrar en contacto con el panel y las apro-  
ximadamente 2" (50,8 mm) restantes del recorrido se emplean  
25 en realidad para estirar la mitad del panel a través de las su-  
perficie de los troqueles a juego.

En una operación típica para un acero de 0,036"  
(0,914 mm), el pistón asciende con una fuerza de unas 2500-  
4000 libras (1134-1814 kg). La mitad del panel ensayado es  
30 estirada a través de tres superficies de asiento. Dos de ellas



1 son proporcionadas por los bordes de la ranura en las configura-  
raciones de ranura/arista. La tercera superficie de asiento  
es el borde de la apertura macho paralela y más próxima a la  
ranura que proporciona las otras dos superficies de asiento.  
5 La porción de panel que en realidad es sometida a ensayo mide  
típicamente alrededor de 1 3/4 x 2,5" (44,4 x 63,5 mm). Con el  
acero de 0,036" (0,914 mm) antes mencionado, esta sección pre-  
sentará frecuentemente una extensión total del metal del 20-  
25 % por encima de su longitud original, después del segundo  
10 estirado. Después de este estirado, la configuración general  
del panel muestra una porción central de U que ha sido empu-  
jada hacia arriba hasta una distancia de unas 2" (50,8 mm) a  
partir de la superficie plana original.

#### ENSAYO DE RESISTENCIA A LA CORROSION

15 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 fi-  
20 na rociada (niebla) de una solución salina al 5 %, durante el  
periodo de tiempo indicado en los ejemplos. Al sacarlos de la  
cámara, los paneles se enjuagan con agua y después se secan.  
El grado de corrosión, es decir, la cantidad de orín rojo,  
sobre los paneles de ensayo se determina por inspección vi-  
25 sual mediante comparación de unos paneles con otros.

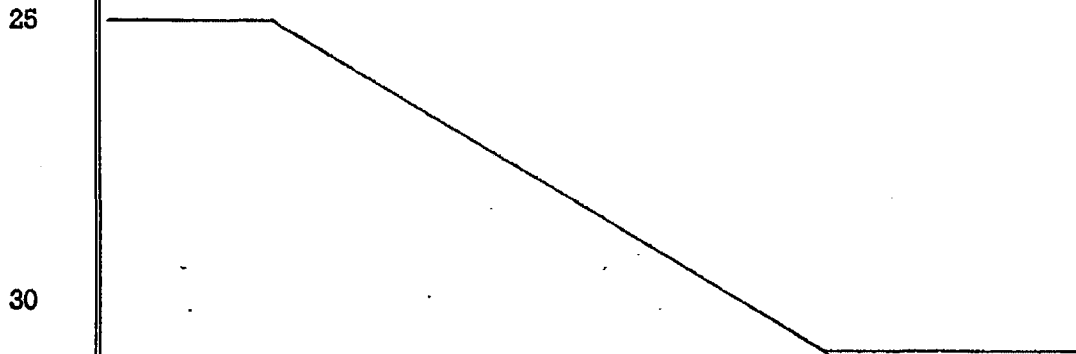
#### EJEMPLO 1

30 Se preparan composiciones de revestimiento previo al  
pintado como se ha descrito anteriormente; el constituyente  
precursor de control tiene un pH de 0,7. El constituyente pre-  
cursor representativo de esta invención se ajusta a un pH de



1 1,3 mediante adición de 14 gramos de óxido de cinc por litro  
de este constituyente. Las composiciones de revestimiento pre-  
vio al pintado resultante contienen todas 150 g/litro del cinc  
antes descrito, que contiene 2,9 % de óxido. Las composicio-  
5 nes obtenidas a partir del constituyente de "Control" y del  
constituyente "Ajustado" presentan un pH del baño total igual  
al indicado en la siguiente tabla. Los paneles revestidos,  
preparados como se ha descrito antes, tienen unos revesti-  
mientos con los pesos de cromo y de cinc indicados en la ta-  
10 bla.

Algunos paneles son doblados (configurados) y des-  
pués sometidos al ensayo de resistencia a la corrosión antes  
descrito (niebla salina). Otros paneles reciben una capa de  
acabado con la imprimación de acabado antes descrita. Algunos  
15 de estos paneles se doblan y se seleccionan para el ensayo de  
niebla salina y otros que no han sido conformados se selec-  
cionan para los ensayos de estirado. Los resultados de todos  
estos ensayos se encuentran en la siguiente tabla, excepto los  
valores de la corrosión de los paneles en la línea de doblado.  
20 Los resultados para la línea de doblado ponen de manifiesto  
la superioridad del revestimiento obtenido a partir del cons-  
tituyente ajustado de esta invención pero en cierto modo son  
similares a los resultados obtenidos para la corrosión sobre  
la cara de los paneles.





1

TABLA I

	<u>Composición previa al pin tado</u>	<u>pH del precursor</u>	<u>pH de la compo sición previa al pintado</u>	<u>Peso del revesti- miento previo al pintado*</u>	
				<u>Cr</u>	<u>Cinc</u>
5	Control	0,7	3,9	31 (333,7)	340 (3660)
	Ajustado	1,3	5,5	32 (344,4)	390 (4198)
	<u>Composición previa al pin tado</u>	<u>Doble estirado, % del revestimiento retenido</u>	<u>Niebla salina y corrosión Pre-pintado</u>	<u>Capa de aca bado</u>	
10	Control	26	7	1	
	Ajustado	99	3	0	

10

\* Miligramos/pie<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>).

15

Se observará que el revestimiento obtenido a partir del constituyente "Ajustado" da un peso mayor de la composición de revestimiento previo al pintado. Este es ligero para el cromo y moderado para el cinc; la resistencia a la corrosión resulta claramente mejorada. Pero los resultados de estirado son excelentes para este constituyente precursor ajustado. Este resultado se obtiene incluso aunque el peso del revestimiento de la composición previa al pintado es comparativamente mayor.

20

EJEMPLO 2

25

Se preparan unas composiciones de revestimiento previo al pintado en la forma antes descrita y un constituyente precursor "Ajustado", representativo de esta invención, se ajusta a un pH de 1,3 aproximadamente por adición de óxido de cinc a razón de 14 gramos por litro. Se preparan unas composiciones de revestimiento previo al pintado a partir de este constituyente "Ajustado" resultante y de un constituyente

30



1 de "Control" ajustado, conteniendo cada uno de ellos 150 gra-  
mos por litro de cinc en partículas. Sin embargo, para este  
ejemplo, el cinc en partículas presenta un tamaño medio de  
partícula de 3,2 micras, siendo un 1 % en peso de un tamaño  
5 mayor de 10 micras y siendo todas las partículas más pequeñas  
de 13 micras; este cinc en partículas contiene además un 17 %  
en peso de las mismas con un tamaño inferior a 2 micras y una  
cantidad de óxido del 3,6 %. Este cinc se obtiene como frac-  
ción de finos procedente de la clasificación del cinc en pol-  
10 vo comercial L-15 antes descrito. Esta fracción de finos se  
obtiene por clasificación en un clasificador de partículas  
Donaldson, fabricado por la Donaldson Company, Inc., Corad  
Division.

15 En esencia, el cinc en polvo comercial L-15 es auto-  
máticamente introducido en una cámara giratoria mientras que  
se ajustan tres variables, a saber, el caudal de aire, la ve-  
locidad del rotor y la ausencia de remolino. De esta manera,  
el clasificador, que ha sido descrito más específicamente en  
la patente estadounidense 3.491.879, controla la resistencia  
20 aerodinámica y la fuerza centrífuga sobre las partículas en-  
trantes. Mediante esta operación, se obtiene una fracción de  
finos en el remolino del aparato rotor mientras que la frac-  
ción de partículas de cinc groseras se separa en la periferia  
de este aparato. Después se preparan los paneles prepintados  
25 como ya se ha descrito.

Los paneles con un revestimiento previo al pintado  
resultantes reciben una capa de acabado con una imprimación  
de acabado y en la forma antes descrita. Los paneles represen-  
30 tativos provistos del revestimiento previo al pintado proce-  
dente del constituyente precursor de "Control" presentan un



1 peso del revestimiento para el cromo de  $22 \text{ mg/pie}^2$  ( $236,8$   
 $\text{mg/m}^2$ ) y para el cinc de  $120 \text{ mg/pie}^2$  ( $1292 \text{ mg/m}^2$ ). Los pane-  
les representativos de la composición previa al pintado pre-  
parados a partir del constituyente "Ajustado" tienen unos pe-  
5 sos del revestimiento de  $42 \text{ mg/pie}^2$  ( $452,1 \text{ mg/m}^2$ ) para el  
cromo y  $640 \text{ mg/pie}^2$  ( $6889 \text{ mg/m}^2$ ) para el cinc. No obstante,  
a pesar de estos pesos del revestimiento previo al pintado  
más altos, estos paneles, que han sido dotados de una capa  
de acabado antes del ensayo, presentan una retención del re-  
10 vestimiento del 100 % en el ensayo de adhesión con estirado.  
Los paneles representativos del "Control", provistos de una  
capa de acabado, presentan, por término medio para cada dos  
paneles, una retención de solamente el 60 % en el ensayo de  
adhesión con estirado.

15

EJEMPLO 3

Se preparan unas composiciones de revestimiento pre-  
vio al pintado como se ha indicado anteriormente. En esta  
preparación, se utilizan varios constituyentes precursores.  
Dos de ellos son constituyentes de control como los descri-  
20 tos anteriormente; un constituyente adicional presenta un  
pH ajustado de 1,75, obtenido por adición de 16 gramos de  
óxido de cinc por litro de precursor y el último presenta un  
pH ajustado de 3,5 obtenido por adición de 18 gramos de óxi-  
do de cinc por litro de precursor. Uno de los constituyentes  
25 precursores de control se utiliza en la forma antes descrita  
para preparar una composición de revestimiento previo al pin-  
tado conteniendo 150 gramos por litro de cinc en polvo. Sin  
embargo, en este caso, el cinc en polvo tiene un tamaño me-  
dio de partícula de 2,75 micras y el contenido de óxido de  
30 cinc es alrededor del 7 %.



1 Se utiliza otro constituyente precursor de control  
para preparar una composición de revestimiento previo al pin-  
tado en la forma antes descrita, conteniendo 150 gramos por  
litro de cinc en polvo. Sin embargo, el cinc en polvo emplea-  
5 do tiene un tamaño medio de partícula de 3,5 micras y su con-  
tenido de óxido de cinc es alrededor del 7,55 %. El consti-  
tuyente ajustado, con un pH de 1,75, se emplea en la forma  
descrita en lo que antecede, utilizando el cinc en polvo co-  
mercial L-15 antes mencionado, para formar una composición  
10 de revestimiento previo al pintado que contiene 150 gramos  
por litro de este cinc en polvo.

El constituyente ajustado a un pH de 3,5 se utiliza  
en la forma antes descrita para formar una composición de  
revestimiento previo al pintado. Sin embargo, esta última  
15 composición de revestimiento contiene solamente 100 gramos  
de cinc en polvo L-15 por litro. Después se mide el pH de  
todas estas composiciones de revestimiento recién preparadas  
y se encuentra que oscila solamente entre 4,6 y 4,9, como  
muestra la siguiente Tabla II. También se encuentra en la  
20 tabla la estabilidad del baño, determinada por gelificación.

TABLA II

Composición previa al pin- tado	Cinc en polvo		pH del precursor	Composición previa al pintado	
	Oxido, %	Conc. g/l		pH	Gelifi- cación.
25 Contenido	7	150	0,6	4,6	7 horas
Control	7,55	150	0,6	4,7	6 horas
Ajustado	2,9	150	1,75	4,8	< 3 días
Ajustado	2,9	100	3,50	4,9	> 3 días.

30 Como puede verse en la tabla, tres días después de  
la preparación, uno de los baños preparados a partir de un



1       constituyente ajustado ha terminado por gelificar. Incluso  
al cabo de este tiempo, el otro baño obtenido a partir del  
constituyente ajustado no ha gelificado todavía. Estos resul-  
tados indican la gran estabilidad de estos baños cuando se  
5       forman a partir del constituyente precursor ajustado. Esta  
deseable estabilidad se encuentra incluso entre los baños en  
los que el pH final es esencialmente similar.

EJEMPLO 4

10       Se preparan unas composiciones de revestimiento pre-  
vio al pintado en la forma antes descrita. Al formular estas  
composiciones, se emplean dos constituyentes precursores dis-  
tintos; en uno de estos constituyentes, el pH se ajusta a 1,5  
empleando hidróxido sódico. En el otro constituyente precur-  
sor, el pH se ajusta de forma similar a 1,5, pero empleando  
15       hidróxido potásico. Los paneles se revisten con las composi-  
ciones de revestimiento previo al pintado resultantes, prepa-  
rada como se ha descrito antes y se intenta solidificar los  
revestimientos por tratamiento térmico de los paneles reve-  
stidos resultantes en la forma antes descrita.

20       Sin embargo, después de calentar durante 4,5 minu-  
tos a una temperatura de la estufa de 550°F (288°C) y enfriar  
posteriormente con agua, los revestimientos no han solidifica-  
do. Esto se observa fácilmente por el color amarillo del agua  
refrigerante, indicando la presencia de una sustancia de cro-  
25       mo soluble en el agua, así como observando la brillante su-  
perficie del panel de acero donde la eliminación del revesti-  
miento ha sido completa o prácticamente completa. Por lo tan-  
to, estos paneles se preparan solamente con fines comparati-  
vos.

30       Se prepara otro constituyente precursor en la forma



1 antes descrita y se intenta ajustar su pH a 1,5 mediante la  
adición de hidróxido de aluminio. Durante este intento de  
ajuste del pH, se observa que el hidróxido de aluminio no se  
5 disuelve en el constituyente precursor, incluso con intensa  
agitación. Dada esta incapacidad de formar una solución, el  
hidróxido de aluminio no puede ajustar el pH del constituyen-  
te. Por lo tanto, este hidróxido insoluble no se considera  
un agente compatible de ajuste del pH y este ejemplo se pre-  
senta aquí solamente con fines comparativos.

10 Se utilizan otros constituyentes precursores prepa-  
rados como ya se ha indicado para realizar nuevos ensayos.  
Con uno de estos constituyentes, el pH se ajusta a 1,5 con  
óxido cálcico. Con otro constituyente, el pH se ajusta a 1,5  
con óxido magnésico. Se preparan unas composiciones de reves-  
15 timiento previo al pintado en la forma descrita a partir de  
estos constituyentes precursores ajustados. También en la  
forma descrita se preparan unos paneles revestidos a partir  
de estas composiciones de revestimiento y los revestimientos  
sobre estos paneles se solidifican con éxito, también en  
20 la forma descrita.

Se encuentra que los paneles preparados a partir de  
estas composiciones de revestimiento presentan unos revesti-  
mientos insolubles en agua, observado mediante la prueba an-  
tes mencionada de enfriamiento con agua. Por lo tanto, tanto  
25 el óxido cálcico como el óxido magnésico se consideran agen-  
tes compatibles de ajuste del pH, que son adecuados para uso  
en esta invención.

#### EJEMPLO 5

30 En este ejemplo se utiliza óxido de estroncio, que  
presenta las características deseables en un agente compati-



1 ble de ajuste del pH. Por lo tanto, el óxido de estroncio se  
considera un agente adecuado de ajuste del pH incluso aunque  
este óxido no es fácilmente soluble en un constituyente pre-  
cursor, ya que su solubilidad es suficiente para ajustar el  
5 pH adecuadamente. Además, el óxido de estroncio presenta cier-  
ta actividad reductora frente al cromo hexavalente del cons-  
tituyente precursor. Sin embargo, el grado de reducción del  
cromo hexavalente es pequeño y en el constituyente precursor  
ajustado resultante queda fácilmente una cantidad de cromo  
10 hexavalente suficiente para conseguir más tarde un revesti-  
miento adecuado.

Un constituyente precursor preparado en la forma an-  
tes descrita se mezcla con 6 g de óxido de estroncio y, me-  
diante observación visual, puede verse que el óxido de es-  
15 troncio se disuelve muy lentamente. Esto va acompañado ade-  
más por cierta reducción del cromo hexavalente, que puede  
observarse a simple vista por el oscurecimiento gradual de la  
solución. Posteriormente se añaden otros 4 g de óxido de es-  
troncio y la mezcla resultante se agita durante 15 minutos.  
20 Entonces se ajusta el pH resultante del constituyente precur-  
sor a 1,3. Como puede observarse a simple vista que todavía  
no se ha disuelto todo el óxido de estroncio, se filtra la  
solución y el filtrado obtenido se utiliza en la forma antes  
descrita para preparar una composición de revestimiento pre-  
25 vio al pintado.

Posteriormente se revisten unos paneles con la compo-  
sición de revestimiento previo al pintado resultante y los  
paneles revestidos se tratan térmicamente en la forma antes  
descrita. Se observa que los paneles revestidos resultantes  
30 presentan un revestimiento insoluble en agua. Los paneles re-



1 vestidos y conformados resultantes se someten al ensayo de  
resistencia a la corrosión descrito. Al cabo de 60 horas -  
de este ensayo en niebla salina, se observa a simple vis-  
ta que los paneles revestidos están exentos de orín rojo.  
5 Otros paneles no conformados son revestidos con una capa  
de imprimación de acabado como ya se ha descrito. Estos -  
paneles se someten a un ensayo de estirado; los resulta--  
dos de este ensayo indican que se conserva el 100% del re-  
vestimiento durante el ensayo. Todos estos resultados, por  
10 lo tanto, demuestran que el óxido de estroncio es un agen-  
te compatible de ajuste de pH, aunque no sea fácilmente --  
soluble e incluso aunque presenta cierta capacidad para --  
reducir el cromo hexavalente durante el ajuste del consti-  
tuyente precursor.

15 En resumen: La Patente de Invención que se soli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1.- Un método de preparación de una composición -  
de revestimiento previo al pintado, adecuada para el trata-  
miento de substratos metálicos a los que comunica resisten  
cia a la corrosión, conteniendo dicha composición ácido --  
crómico y cinc pulverulento, cuyo método consiste en:

25 (1) preparar un constituyente precursor que com-  
prende un medio acuoso, ácido crómico y un agente compati-  
ble de ajuste del pH, estando presente el ácido crómico en  
cantidad suficiente para comunicar al agua un pH inferior  
a 0,8 y estando presente el agente compatible de ajuste -  
del pH en cantidad suficiente para formar un constituyente  
30 precursor con un pH ajustado entre 0,8 y aproximadamente -  
6;



1 (2) preparar el constituyente precursor de la  
fase (1) para además contener un agente reductor para el  
cromo hexavalente proporcionado por dicho ácido crómico,-  
estando presentes el citado ácido más el agente reductor  
5 en cantidad suficiente para comunicar al agua un pH infe-  
rior a 0,8 y

(3) mezclar el constituyente precursor resultan-  
te con una sustancia adicional de la composición de reves-  
timiento previo al pintado de incluye el cinc pulverulento.

10 2.- Un método según la Reivindicación 1, donde -  
dicho constituyente precursor se prepara mezclando con un  
medio acuoso que contiene ácido crómico un agente de ajust-  
te del pH seleccionado entre el grupo formado por óxido de  
litio, hidróxido de litio, los óxidos o hidróxidos de los -  
15 metales del grupo IIA o de los grupos superiores al IIA --  
que son solubles en la solución acuosa de ácido crómico y  
mezclas de los mismos.

20 3.- El método de la reivindicación 1, caracteri-  
zado por mezclar en el constituyente precursor un agente -  
reductor proporcionado por lo menos en parte por un ácido  
carboxílico.

25 4.- El método de la reivindicación 3, donde di -  
cho ácido es un ácido dicarboxílico y también hay presente  
una sustancia orgánica adicional seleccionada entre el gru-  
po formado por succinimida, acrilamida y ácido aspártico.

30 5.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta por: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE RE-  
VESTIMIENTO PREVIO AL PINTADO".

