

443656

Int. Cl. G01G 37/12; C04B 31/08//

B44B 3/00

(Como Divisional de la Solicitud de Patente
Nº 419.735 del 17 de Octubre de 1973)

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

RESIDENCIA: 1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio 44114

Estados Unidos.

ENUNCIADO: " UN METODO DE PREPARACION DE UN SUBSTRATO
METALICO REVESTIDO, RESISTENTE A LA CORROSION"

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

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Las composiciones de tratamiento de metales, que con-
tienen ácido crómico y cinc pulverulento y que encuentran es-
pecial aplicación en el revestimiento de substratos metálicos
5 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 pre-
cursor que contiene ácido crómico. Este componente de pH ajus-
10 tado puede ser mezclado después con los ingredientes adicio-
nales 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.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 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
20 de cromato, ya que estos revestimientos se han puesto a pun-
to ostensiblemente para ser aplicados como mínimo a las su-
perficie de aluminio donde atacan a la superficie durante la
formación de la película. Estos revestimientos por conver-
sión de cromato contienen para ello sustancias ácidas que fa-
vorecen el ataque del substrato metálico y además contienen
25 sustancias como las que proporcionan iones fluoruro que pue-
den ser denominadas acelerantes. Estos iones, por lo tanto,
favorecen la formación de película. En la patente estadouni-
dense 3.113.051 se ha descrito un revestimiento por conver-
30 sión de cromato para las superficies de aluminio y además se

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 finamente dividido, muy especialmente en los revestimientos de ligadura, es decir, en las composiciones que contienen una
25 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

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 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
 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 completa-
mente 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 car-
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 mezola 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 agen-
te de ajuste del pH forme revestimientos finales, después de
5 la aplicación al substrato metálico de la composición de re-
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
10 crómico, es decir, que se comporte en la solución del consti-
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 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
suministrados por los metales del Grupo IIA, v.g. óxido de
5 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 namamente 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
pulverulento sea en realidad una mezcla metálica pulverulenta,
30 conteniendo por ejemplo hasta 20 % en peso o más de aluminio

1 pulverulento, siendo el resto cinc en partículas.

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 substrato 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 substrato metálico, cuyo

5 espesor está comprendido aproximadamente entre 20 y 500 mg de cinc pulverulento por pie² (929 cm²) de substrato revestido. Esta cantidad puede depender del substrato 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°F (93°C) o más. Este tratamiento

15 térmico, por ejemplo en estufa, permite formar el revestimiento insoluble en agua sobre el substrato metálico. El tratamiento del substrato 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°F (232-538°C), aunque se pueden utilizar temperaturas de tratamiento más moderadas, v.g. 275-325°F (135-163°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 epóxi. 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-
didad, "revestimientos de silicato". Al parecer se trata de
10 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 oleo-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 reve-
stir 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
y similares. Los sistemas formadores de película representa-
5 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-
30 rimos aquí a ella, la subsiguiente soldadura en consideración

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
5 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

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, 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 aproxima-
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/cm³). Estos ingredientes también incluyen
30 el cinc en polvo. Salvo indicación en contrario, este cinc

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-
dor del 7-11 % de las partículas de un tamaño mayor de 10 mi-
5 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/cm³), 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 extendidora
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
expuesto 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-
5 neles de acero. En general, un panel de acero de aproximada-
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 cú-
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

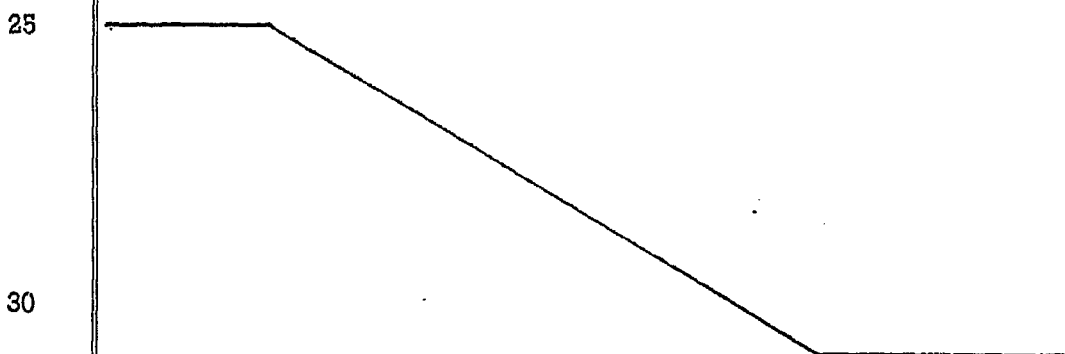
15 Los paneles son sometidos al ensayo de resistencia a
la corrosión mediante el ensayo habitual de niebla salina pa-
ra pinturas y barnices, descrito en la norma ASTM B-117-64.
En este ensayo, los paneles se introducen en una cámara man-
tenida a temperatura constante, donde son expuestos a una fi-
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)

10

	<u>Composición previa al pin- tado</u>	<u>Doble estirado, % del revestimiento retenido</u>	<u>Niebla salina y corrosión</u>	
			<u>Pre-pintado</u>	<u>Capa de aca- bado</u>
	Control	26	7	1
	Ajustado	99	3	0

* Miligramos/pie² (mg/m²).

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 mg/pie^2 ($236,8$
 mg/m^2) y para el cinc de 120 mg/pie^2 (1292 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 mg/pie^2 ($452,1 \text{ mg/m}^2$) para el
cromo y 640 mg/pie^2 (6889 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.

 Como puede verse en la tabla, tres días después de
 30 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-
15 sor, el pH se ajusta de forma similar a 1,5, pero empleando
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
disuelve en el constituyente precursor, incluso con intensa
5 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 revestimiento
15 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-
5 cursor, ya que su solubilidad es suficiente para ajustar el
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 vista
que los paneles revestidos están exentos de orín rojo. Otros
5 paneles no conformados son revestidos con una capa de im-
primación de acabado como ya se ha descrito. Estos paneles
se someten a un ensayo de estirado; los resultados de este
ensayo indican que se conserva el 100 % del revestimiento
durante el ensayo. Todos estos resultados, por lo tanto,
10 demuestran que el óxido de estroncio es un agente compati-
ble de ajuste del pH, aunque no sea fácilmente soluble e
incluso aunque presenta cierta capacidad para reducir el
cromo hexavalente durante el ajuste del constituyente pre-
cursor.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1.- Un método de preparación de un substrato me-
tálico revestido, resistente a la corrosión, con un reves-
20 timiento adherente previo al pintado procedente de una com-
posición de revestimiento previo al pintado que contiene
ácido crómico y cinc pulverulento, cuyo método consiste en:

(1) preparar un constituyente precursor para di-
25 cha composición de revestimiento previo al pintado, compren-
diendo dicho constituyente un medio acuoso, ácido crómico
y un agente compatible 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 dicho agente
compatible de ajuste del pH en cantidad suficiente para
30 formar un constituyente precursor con un pH ajustado entre

1 0,8 y aproximadamente 6;

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

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

(4) permitir la evaporación de los constituyentes volátiles del revestimiento, obteniendo así sobre dicho substrato un revestimiento previo al pintado, adherente y resistente a la corrosión.

10

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado además por preparar un constituyente precursor que contiene un agente reductor para el cromo hexavalente proporcionado por dicho ácido crómico, estando presentes el ácido citado más el agente reductor en cantidad suficiente para comunicar al agua un pH inferior a 0,8.

15

3.- El método de la reivindicación 1, donde los constituyentes volátiles de revestimiento son volatilizadas por lo menos en parte por calefacción aplicada a la composición de revestimiento a temperatura elevada.

20

4.- El método de la reivindicación 1, caracterizado además por aplicar al revestimiento previo al pintado adherente sobre dicho substrato una composición de pintura de acabado que contiene una sustancia finamente dividida, sustancia que mantiene la integridad de sus partículas en la película de pintura de acabado seca subsiguiente.

25

5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

30

" UN METODO DE PREPARACION DE UN SUBSTRATO METALICO REVES-
TIDO, RESISTENTE A LA CORROSION ".

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria que consta de treinta y seis páginas
mecanografiadas.

Madrid, 18 de Diciembre 1975

5 BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30