



414345

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

Dossier No 964/72

Int. Cl.: C23D//B44D

F.E. 19-5-75

Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No 304.297, CONCEDIDA EL 16 DE FEBRERO DE 1965, POR "PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES DE CINCO Y DE SUS ALEACIONES.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, residente en 51, Rue Pierre, 92111 CLICHY, Francia.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

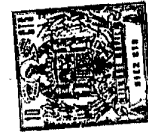
En la patente principal, se ha descrito un procedimiento de revestimiento de superficies metálicas que comprenden cinc y aleaciones de cinc, según el cual se aplica sobre dicha superficie una solución acuosa alcalina que contiene al menos un ión metálico diferente de un ión metálico alcalino y un agente complejante pre-



sente en la solución en una cantidad suficiente para mantener el otro citado ión metálico en dicha solución.

5. Se dice, en la patente principal, que el pH preferido está comprendido entre 12,6 y 13,3. Igualmente se dice que las superficies de cinc pueden formar parte de un metal que contienen también unas superficies de hierro que pueden ser sometidas a un procedimiento de revestimiento de conversión al fosfato de cinc.

10. La presente adición se refiere a un procedimiento del tipo descrito en la patente principal aplicado a la formación de una película de pintura sobre una superficie de cinc o de una aleación constituída principalmente por cinc, aplicando la pintura sobre la superficie, bajo la forma de un polvo endurecible y calentando el polvo a fin de obtener la película. Una pintura
15. epoxi pulverulenta es representativa de las pinturas pulverulentas. Se sabe, en los procedimientos de este tipo, que la superficie metálica debe, preferentemente, llevar un revestimiento de conversión al fosfato de cinc antes de la aplicación de la pintura pulverulenta a fin de conferir una resistencia apropiada
20. a la corrosión a la superficie metálica. Resulta clásico, bien entendido, limpiar, antes de la aplicación de un revestimiento de conversión al fosfato de cinc, la superficie metálica con ayuda, por ejemplo, de un agente limpiador alcalino acuoso. Desgraciadamente, cuando se aplica una pintura pulverulenta
25. sobre una superficie de conversión al fosfato de cinc aplicado sobre una superficie de cinc o de aleación de cinc, (la adherencia de la película de pintura sobre la superficie no es siempre satisfactoria, en particular si el artículo pintado es sometido a una deformación. Este problema no es significativo mas que en
30. las superficies de cinc o de aleación de cinc. Por ejemplo, la



adherencia de una pintura pulverulenta sobre un revestimiento al fosfato de cinc aplicado sobre una superficie de hierro o de acero, es bastante más satisfactoria.

- Según esta adición, antes de la formación del revestimiento de conversión al fosfato de cinc sobre la superficie de cinc o de una aleación principalmente constituida por cinc, se pone la superficie en contacto con una solución alcalina que tiene un pH de 9 a 13 y que contiene unos cationes metálicos pesados que no pueden existir en estado catiónico libre en la solución alcalina, pero que son hechos complejos con un agente complejo orgánico y están en solución. Después de esta puesta en contacto, se forma el revestimiento de conversión al fosfato de cinc, y se aplica la pintura pulverulenta endurecible, y se calienta el polvo a fin de obtener una película de pintura. La puesta en contacto con la solución alcalina especificada, contentiva de los cationes de metales pesados complejados, permite una adherencia muy mejorada de la película de pintura sobre la superficie.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la patente inglesa Nº 1241538, se describe un procedimiento según el cual una solución alcalina acuosa particular, que contiene hierro en solución así como un agente secuestrante, y que tiene un pH de 13 al menos, es puesta en contacto con una superficie metálica a base de cinc, la superficie es a continuación enjuagada, a continuación se forma un revestimiento de conversión al fosfato de cinc sobre la superficie y la película de pintura se deposita sobre ésta por electroforisis. Se ha descubierto ahora que con la utilización de soluciones alcalinas que tienen un pH de al menos 13, hay un riesgo creciente de deteriorar o lastimar la superficie metálica. Además las soluciones descritas en dicha patente inglesa contienen
- 20.
- 25.
- 30.



necesariamente cantidades relativamente importantes de hierro y un agente secuestrante, y ello es indeseable, ya que contra mayor sea la cantidad de metal pesado, mayor es el riesgo de formación de lodos y, además, cuanto más elevada sea la concentración de metal y de agente secuestrante, más costosa es la solución utilizada para la operación.

5.

El metal pesado utilizado según este Certificado de Adición es preferentemente el níquel, el cobalto o el hierro, ferroso o férrico. La cantidad de metal pesado, en la solución alcalina es, habitualmente muy pequeña, representando por ejemplo menos del 0,25% y preferentemente del 0,01 al 0,1% del peso de la solución alcalina. Esta cantidad es preferentemente de 0,01 a 0,04%. El metal pesado puede ser introducido en la solución alcalina en cualquier forma apropiada. Se le introduce habitualmente bajo la forma de una sal hidrosoluble tal como un

10.

nitrate, un sulfato o un cloruro, siendo preferible el nitrato. Igualmente se le puede introducir en la solución bajo la forma de un compuesto con el agente complejante.

15.

El agente complejante puede ser cualquier compuesto que permita retener el metal pesado en solución en la solución alcalina y la cantidad de agente complejante depende de la naturaleza y de la concentración del álcali en la solución así como de la naturaleza y de la cantidad del metal pesado en la solución. De un modo general, la cantidad del agente complejante se elige de modo a representar un ligero exceso con respecto a la cantidad necesaria para hacer complejo todo el metal pesado.

20.

Los agentes complejantes utilizables para mantener el metal pesado en solución son bien conocidos y, de un modo general, son unos compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos elegidos entre los grupos amino, hidróxido y carbonilo,

25.

30.



- comprendido el carboxi. Es así que los compuestos apropiados son unos ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxí carboxílicos, compuestos polihidroxílicos así como compuestos poliaminados y compuestos aminocarboxílicos. Los agentes complejantes particularmente preferibles son el ácido glucónico, el ácido cítrico, el ácido heptónico, el ácido etileno diamino tetracético y el ácido nitrilotriacético. Como se indica a continuación, el metal pesado puede ser introducido en la solución alcalina en forma de un compuesto formado con el agente complejante. Tal es así, por ejemplo, que el hierro puede ser introducido en forma de fluconato férreo, de citrato férrico o de heptonato férreo.
- 5.
- 10.

La solución alcalina tiene preferentemente un pH de 10 a 13 ya que, por encima de 13, hay un riesgo creciente de ver la solución atacar de forma indeseable a la superficie metálica y hacerla demasiado activa, mientras que por debajo de 10, hay un riesgo creciente de parte de la solución de tener un efecto insuficiente sobre la superficie. Es preferible que la solución tenga un pH de 10,5 a 12,5.

15.

La alcalinidad puede ser conferida a la solución por introducción de todo compuesto alcalino apropiado en la solución, siendo los compuestos preferidos el hidróxido, el carbonato, un borato o un fosfato de sodio aunque se pueda utilizar los compuestos correspondientes de otros metales alcalinos, por ejemplo de potasio. El compuesto preferido es el hidróxido de sodio y, cuando se le utiliza, es preferible que sea utilizado en una proporción ponderal inferior al 1,5%.

20.

25.

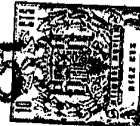
Se puede poner la superficie metálica en contacto con la solución alcalina de cualquier manera clásica, por ejemplo, por remojo o pulverización a cualquier temperatura apropiada, por ejemplo entre la temperatura ambiente y 80°C. En especial,

30.



si se efectúa la puesta en contacto por pulverización, la operación dura de 5 segundos a 5 minutos y, si se efectúa la puesta en contacto por inmersión, la operación dura de 5 segundos a 15 minutos.

5. Va sin decir que es necesario, antes de formar el revestimiento de conversión al fosfato de cinc, que la superficie sea adecuada y se pueda limpiar la superficie antes y/o durante la puesta en contacto con la solución alcalina. Si se efectúa una limpieza previa de la superficie, se la puede limpiar con ayuda de un agente limpiador clásico, por ejemplo, con ayuda de un disolvente orgánico o de una mezcla de álcali y de agente tensioactivo. Habitualmente, sin embargo, una parte de la limpieza necesaria es efectuada por la solución alcalina utilizada según la invención y, a fin de mejorar el efecto limpiador de la solución, es deseable incluir un agente tensioactivo en la solución. El agente tensioactivo puede ser un agente tensioactivo aniónico o no aniónico y está habitualmente presente en una proporción de 0,01 al 2%. Como ejemplos de agentes tensioactivos apropiados, se citarán unos sulfonatos, en particular unos alcohilarilo sulfonatos tales como los dodecilbencenosulfonatos por ejemplo, así como los productos de condensación de óxido de etileno y de fenoles, por ejemplo unos nonil fenoles etoxilados.
20. Se puede preparar la solución alcalina utilizada según la invención disolviendo un concentrado, por ejemplo, un concentrado pulverulento, que contiene todos los ingredientes deseados de la solución en el agua, o diluyendo un concentrado acuoso en agua. Igualmente se puede prepararla disolviendo los diversos ingredientes de la solución en agua, aisladamente o en toda asociación.
25. 30.



Después que la superficie ha sido puesta en contacto con la solución alcalina que contiene un metal pesado y un agente complejo, se forma sobre ella un revestimiento de conversión al fosfato de cinc, de forma clásica, por ejemplo según uno cualquiera de los procedimientos descritos de una forma general o dados como ejemplo en las patentes inglesas números 811.645 ó 985.469.

A continuación se aplica una pintura pulverulenta endurecible sobre la superficie, con ayuda de cualquier procedimiento apropiado, siendo el procedimiento preferido la aplicación electrostática. La pintura pulverulenta es preferentemente un polvo apoxi, pero se pueden utilizar otros que den una película de pintura por endurecimiento. Como ejemplos de estas pinturas se citarán unos polvos de poliéster, de poliamida y acrílicos. Las condiciones de endurecimiento necesarias para obtener la película dependen del polvo particular utilizado, pero, de un modo general, consisten en calentar a una temperatura suficiente para que la pintura se deslice en una película y se reticule químicamente.

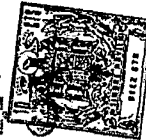
La superficie metálica tratada por el procedimiento según la invención, es habitualmente una superficie de cinc galvanizada por encima, una superficie de hierro o de acero, pero puede ser toda superficie formada de cinc o de una aleación, principalmente constituida por cinc.

Los ejemplos no limitativos siguientes están dados a título ilustrativo de la invención. El ejemplo 1 es un ejemplo comparativo en el que no se utiliza metal pesado, mientras que el ejemplo 2 es un ejemplo según la invención.

EJEMPLO 1

Se desengrasan unos paneles galvanizados por remojo

41434



en caliente o en un baño que contiene:

NaOH 5 g/litro

Na₂CO₃ 2,8 g/litro

Na₃PO₄ 2,5 g/litro

Agente tensioactivo no iónico 0,4 g/litro

5. pH 12,3

durante 5 minutos a 75°C.

Después se les enjuaga con agua y se les fosfata en un baño que contiene:

Zn 1,5 g/litro

10. Ni 0,5 g/litro

PO₄ 7,1 g/litro

NO₃ 4,1 g/litro

F 1,1 g/litro

Puntos de ácido total 14,0

15. durante 3 minutos a 70°C.

Después se enjuagan los paneles con agua, se les somete a un tratamiento final en una solución que contiene 0,1 g/litro de CrO₃, a 50°C, durante 1 minuto, y se seca en horno.

20. Se le reviste a continuación por vía electrostática con ayuda de un polvo epoxi y se les trata en un horno, a 200°C durante 30 minutos, de modo a obtener una película de 0,0762 mm.

25. Cuando se les curva en torno a un mandril de 12,7 mm. el revestimiento epoxi presenta un cuarteamiento considerable y se desune de forma considerable en la curvatura.

EJEMPLO 2

30. Se tratan otros paneles exactamente como se describe en el ejemplo 1 a excepción hecha de que en este caso, la solución de desengrasamiento contiene igualmente 1,25 g/litro de nitrato férrico Fe (NO₃)₃ 9H₂O y 3,3 g/litro de heptonato de



sodio hidratado. En este caso, la película no presenta cuarteamientos y no se desune.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas son susceptibles de modificaciones en detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

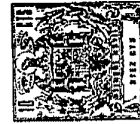
10. corresponde a un Certificado de Adición a una solicitud de Patente presentada en Gran Bretaña el 3 de mayo de 1972, bajo el número 20657/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Certificado de Adición sobre "MEJORAS INTRODUCIDAS EN

15. EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 304.297, CONCEDIDA EL 16 DE FEBRERO DE 1965 POR: PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES DE CINC Y DE SUS ALEACIONES", caracterizándose por lo siguiente:

20. 1a.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 304.297, concedida el 16 de febrero de 1965, por procedimiento para el revestimiento de superficies de cinc y de sus aleaciones, caracterizadas porque se ponen dichas superficies en contacto con una solución alcalina que tiene un pH de

25. 9 a 13 y que contiene unos cationes metálicos pesados que no pueden estar presentes en estado catiónico libre en la solución alcalina pero que son hechos complejos con un agente complejante orgánico y están en solución, se forma a continuación un revestimiento de conversión al fosfato de cinc sobre la superficie y se aplica una pintura pulverulenta sobre el revestimiento al fosfato.

Pe
30.



2º.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la solución alcalina tiene un pH de 10,5 a 12,5.

5. 3º.- Mejoras, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque se aplica la pintura pulverulenta por vía electrostática.

4º.- Mejoras, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la pintura es una pintura epoxi.

10. 5º.- Mejoras, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la solución alcalina contiene un agente tensioactivo.

6º.- Mejoras, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el metal pesado es el níquel, el cobalto o el hierro.

15. 7º.- Mejoras, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la proporción de metal pesado representa del 0,01 al 0,1% del peso de la solución alcalina.

20. 8º.- Mejoras, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el agente complejante es un ácido dicarboxílico, un ácido hidroxí carboxílico, un ácido aminocarboxílico, un compuesto polihidroxílico o un compuesto poliaminado.

25. 9º.- Mejoras, según la reivindicación 8, caracterizadas porque el agente complejante es el ácido glucónico, el ácido cítrico, el ácido heptónico, el ácido etileno diamino tetracético o el ácido nitrilo triacético.

30. 10º.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 304.297, concedida el 16 de febrero de 1965, por procedimiento para el revestimiento de superficies de cinc y de sus aleaciones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

414345



Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 JUL. 1973

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ ASESO Y MODER
P. P. Elmadon, L. Gorta Feroakuden

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name of J. Gomez Aseso y Moder. The signature is cursive and somewhat illegible.

A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a few loops and a vertical line.