



PATENTE DE INVENCION

Ref. N.º. 702/73.

420291

*Memoria Descriptiva* F.º. 27-1-76  
C 230

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN REVESTIMIENTO  
SOBRE UNA SUPERFICIE DE ZINC O ALEACION DE ZINC.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento de formación de un revestimiento sobre una superficie de zinc ó de aleación de zinc que consiste en poner dicha superficie en contacto con una solución ácida de depósito por desplazamiento. La in

420291



5 vención tiene como finalidad conservar en dicha solución de depósito por desplazamiento sus propiedades iniciales a fin de poder utilizarla de forma continua durante un largo lapso de tiempo. La invención tiene igualmente como finalidad pro- curar una sub-capa para pintura que presenta excelentes ca- racterísticas de adherencia.

10 Entre los procedimientos clásicos de tratamiento - superficiales de zinc ó de aleaciones de zinc se pueden citar varios procedimientos de depósito, tales como el depósito - por desplazamiento, el depósito por vía química y el depósi- to por conversión química, tales como el cromatismo, la sul- furación, con ayuda de sulfuros negros, etc. Se ha revelado difícil en la práctica, adoptando uno de estos procedimien- tos químicos y electroquímicos, de obtener un revestimiento  
15 que tenga características suficientes de resistencia a la co rrosión y al calor, y de adherencia con una película de pin- tura aplicada como revestimiento superior, cuando se le uti- liza como sub-capa.

20 Además, en los procedimientos de depósito por des- plazamiento en medio ácido, cuando hay aumento de iones Zn, es decir de ión metálico presente como constituyente del me- tal ó de la aleación a tratar y que contamina progresivamen- te la solución de depósito, no se puede conservar durante - largo tiempo la eficacia inicial de depósito, a menos de ti- rar la solución usada y renovar la solución fresca. Como con  
25 secuencia de investigaciones prolongadas sobre los medios - que permiten eliminar estos defectos, la Entidad solicitante ha descubierto que, en un procedimiento para formar un reves- timiento sobre una superficie metálica exponiendo dicha su-  
30 perficie a una solución ácida para depósito por desplazamien

420291



5 to contentivo de iones de un metal pesado, por ejemplo níquel, hierro, cobalto, etc., se puede formar un revestimiento sobre una superficie de zinc ó de aleación de zinc añadiendo a la solución de pretratamiento ó a la solución ácida de depósito por desplazamiento espontáneo uno ó varios compuestos metálicos elegidos entre los compuestos de antimonio, de estaño, de cobre, de plomo, de germanio, de vanadio, de arsénico y de tungsteno.

10 En consecuencia, la presente invención permite obtener un revestimiento a partir de una solución ácida para depósito por desplazamiento, por un procedimiento según el cual una solución que contiene iones de un metal pesado tal como níquel, hierro, cobalto, etc., es ajustada a un pH apropiado por adición de ácido mineral y/u orgánico después de haber sido adicionada, ó no, de uno ó varios compuestos de un metal elegido entre el antimonio, el estaño, el cobre, el plomo, el germanio, el vanadio, el arsénico y el tungsteno y, eventualmente, de un agente complejante. Cuando no se añaden estos compuestos a la solución de depósito por desplazamiento, se les debe añadir en el estadio de pretratamiento anterior. Estos compuestos de metales pesados, por ejemplo de níquel, de hierro, de cobalto, etc., utilizados para la preparación de la solución ácida de depósito por desplazamiento son, por ejemplo, compuestos minerales tales como el carbonato de níquel, el nitrato de níquel, el cloruro de níquel, el óxido de níquel, el sulfato de níquel, el nitrato ferroso, el nitrato férrico, el cloruro ferroso, el cloruro férrico, el sulfato ferroso, el sulfato férrico, el carbonato de cobalto, el cloruro de cobalto, el nitrato de cobalto, el sulfato de cobalto, etc., así como compuestos orgánicos tales -

15

20

25

30

4 - -  
420291



como el acetato de níquel, el citrato de amonio férrico, el acetato de cobalto, etc. El compuesto de metal pesado está presente en una proporción superior a 0,1 g/litro y preferentemente de 0,1 a 50 g/litro (calculada en metal).

5 Cuando la solución de pretratamiento ó la solución ácida para depósito por desplazamiento es adicionada de uno ó varios compuestos elegidos entre los compuestos de antimonio, de estaño, de cobre, de plomo, de germanio, de vanadio, de arsénico y de tungsteno, es preferible utilizar sales de  
10 ácidos minerales u orgánicos que sean hidrosolubles en solución ácida. Como ejemplos de estas sales se citarán: el tartrato de antimonilo y de potasio, el tartrato de antimonilo y de sodio, el oxalato de potasio y de antimonio así como  
15 compuestos minerales tales como el tetracloroantimoniato de sodio, el tetrafluoroantimoniato de sodio, el cloruro de antimonio, el cloruro estannoso, el borofluoruro de estaño, el acetato estannoso, el cloruro cúprico, el sulfato cúprico, el citrato de cobre, el cloruro de plomo, el nitrato de plomo, el acetato de plomo, el cloruro de germanio, el óxido de  
20 germanio, el metavanadato de amonio, el arseniato de sodio, arseniato ácido de sodio, el arseniato de amonio y de magnesio, el tungstato de amonio, el tungstato de sodio, el tungstato de potasio, etc. Se añaden estos compuestos a la solución de pretratamiento ó a la solución ácida de depósito por  
25 desplazamiento en una cantidad total de 0,001 a 50g/litro, calculada en metales. Como no se puede obtener efecto alguno por debajo de 0,001 g/litro y que no se puede esperar efecto en proporción sobre la eficacia por encima de 50 g/litro, estas cantidades son desventajosas, desde un punto de vista económico. En el tratamiento de revestimiento según la invención  
30



5 se añade a la solución ácida de depósito por desplazamiento y/ó a la solución de pretratamiento, antes del estadio de revestimiento, uno ó varios compuestos elegidos entre los compuestos de antimonio, de estaño, de cobre, de plomo, de germanio, de vanadio, de arsénico y de tungsteno. Cuando se debe añadir los compuestos a una solución de pretratamiento, se puede, por ejemplo, añadirles en el estadio inmediatamente anterior de enjuagado con agua, ó en el estadio de decapado, etc.

10 Eventualmente se puede adicionar la solución ácida de depósito por desplazamiento de una solución tampón para ajustar el pH, ó un compuesto orgánico como agente complejante para los iones presentes en la solución ó formados por la disolución. Como ejemplos de estos compuestos orgánicos se  
15 citarán los ácidos tártrico, cítrico, málico, oxálico y succínico, etc., así como sus sales. No se puede normalizar la cantidad a añadir, según la finalidad considerada, pero se les utiliza generalmente en una cantidad de 0,1 a 50 g/litro.

20 Para ajustar el pH de la solución ácida de depósito por desplazamiento a un valor deseado, se puede utilizar un ácido orgánico ó mineral. Los ácidos minerales utilizables son, por ejemplo, los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, fluorosilícico y otros y los ácidos orgánicos son,  
25 por ejemplo, los ácidos cítrico, acético, oxálico, etc. La solución ácida de depósito por desplazamiento contiene, de un modo general, un ácido mineral u orgánico en una proporción de 1 a 150 g/litro. Si se puede obtener un pH deseado de forma apropiada, se puede utilizar una sal de estos ácidos  
30 minerales u orgánicos. Por ejemplo, se puede utilizar una sal de metal alcalino así como una sal de metal pesado (por ejem-



420291

plo hierro, níquel, cobalto, etc.).

De un modo general el pH de la solución ácida de depósito por desplazamiento es mantenido a un valor inferior a 7. Es ventajoso, desde un punto de vista económico, en lo que respecta al tiempo y a la temperatura de tratamiento, de utilizar una solución que tenga un pH de 1,0 a 4,5 antes que una solución que tenga un pH mas elevado. El procedimiento según la invención consiste en poner la superficie de zinc ó de aleación de zinc a revestir en contacto con la solución a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la solución, durante un tiempo suficiente para obtener el revestimiento deseado, operando por pulverización, inmersión ó aplicación por pincel, preferentemente por inmersión ó pulverización, conviniendo estas formas de aplicación cuando se utiliza el revestimiento como sub-capa para pintura. Cuando se opera en continuo para obtener un revestimiento deseado durante un lapso de tiempo corto, es deseable tratar el artículo por la solución a una temperatura de 40 a 90°C durante 2 a 6 segundos. Aunque se pueda obtener un revestimiento satisfactorio para utilizar como sub-capa para pintura a una temperatura de tratamiento de 50 a 80°C durante 3 a 30 segundos, se le puede obtener en un lapso de tiempo mas corto a una concentración mas elevada en ión metálico y a una temperatura de tratamiento mas elevada. La inmersión es un poco mas larga que la pulverización, pero si se utiliza un dispositivo auxiliar para agitar la solución ó provocar su deslizamiento, la eficacia de revestimiento es casi la misma que cuando se opera por pulverización y se obtiene un revestimiento deseado.

El tratamiento de revestimiento según la invención



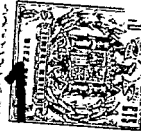
5 puede ser efectuado de forma mas perfecta asociándole a esta-  
dios de pretratamiento y de pos-tratamiento por pulverización  
ó inmersión. Los estadios de tratamiento comprenden estadios  
de desengrase, de decapado por una solución ácida ó alcalina,  
de acondicionamiento de la superficie y de lavado con agua -  
después de cada estadio de tratamiento. Se recurre a un esta-  
dio de desengrase cuando los artículos a tratar superficial-  
mente son tratados en presencia de aceite.

10 El estadio de decapado activa la superficie de los  
artículos a tratar y refuerza el efecto obtenido por el tra-  
tamiento de revestimiento principal. En lo que concierne al  
pos-tratamiento a efectuar después del estadio de depósito -  
principal del procedimiento según la invención, es preferible  
15 enjuagar el revestimiento obtenido con ayuda de una solución  
acuosa diluída de ácido crómico. Cuando la solución de ácido  
crómico es relativamente concentrada se puede eliminar el ex-  
ceso de solución por paso entre unos rodillos u otra forma -  
operatoria. Se puede ó no enjuagar el revestimiento con agua,  
después del pretratamiento y luego secarle. Después del seca-  
do, el revestimiento está presto para la aplicación de pintu-  
20 ra ú otro revestimiento superior secante. Los pretratamientos  
y pos-tratamientos citados son ambos normalmente efectuados  
en un lapso de tiempo de algunos segundos a 30 segundos.

25 El procedimiento según la invención está concebido  
para las superficies de zinc y de aleación de zinc (compre-  
ndidas de acero electrogalvanizado y galvanizado por temple en  
caliente).

30 Según la invención, se puede obtener un revestimien-  
to eficaz utilizando una solución ácida de depósito por des-  
plazamiento adicionada de uno ó varios compuestos de antimo-

420291



5 nio, de estaño, de cobre, de plomo, de germanio, de vanadio,  
de arsénico y de tungsteno, en una gama extensa de acidez y  
de concentración en iones metálicos, de aditivos y de agentes  
complejantes en la solución, de temperatura y de tiempo de  
10 tratamiento. Además, la invención permite, en presencia de  
iones Sb, Sn, Cu, Pb, V, As y W, mantener constante la efica-  
cia de la solución y utilizarla en contínuo todo a lo largo  
de una operación, durante un largo lapso de tiempo, inhibien-  
do el efecto perjudicial provocado por un aumento significa-  
15 tivo de la cantidad de ión zinc disuelta en la solución ácida  
de depósito por desplazamiento, en función del tiempo. El re-  
vestimiento obtenido conforme a la invención presenta una ex-  
celente adherencia a las pinturas, por comparación con los  
revestimientos por fosfatación, los revestimientos complejos  
a base de óxidos y los revestimientos por cromatismo.

Los ejemplos no limitativos siguientes son dados a  
título ilustrativo de la invención.

Ejemplo 1.

20 Se compara la adherencia de la película obtenida so-  
bre un acero galvanizado de artículos revestidos que han sido  
tratados por la solución ácida de depósito por desplazamiento  
según la invención con la adherencia de la película obtenida  
a partir de una solución ácida clásica para depósito por des-  
25 plazamiento. Se toman muestras sobre una placa de acero gal-  
vanizado no cromatada (0,27 x 50 x 100 mm.) que tiene una pro-  
porción en zinc de 183 g/m<sup>2</sup>. Se tratan las muestras en un a-  
gente desengrasante débilmente alcalino ("Finecleaner", Tipo  
315, preparado por la Sociéte Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a  
30 una concentración de 20 g/litro, a 60°C, durante 10 segundos,



420291

5 y se elimina toda traza de agente desengrasante residual por enjuagado con agua. A continuación se hacen decapar las muestras en el ácido clorhídrico al 5 %, a 25°C durante 3 segundos, y se enjuaga de nuevo con agua. Se tratan las muestras  
10 previamente tratadas con ayuda de una solución ácida de depósito por desplazamiento que tiene la composición siguiente, a 60°C, durante 5 segundos. Inmediatamente después del tratamiento, se enjuagan las muestras con agua y después se las trata en una solución diluida de ácido crómico ("Percolene" - Tipo 62, preparada por la Societé Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a una concentración de 20 g/litro durante 3 minutos, y después se elimina la solución de ácido crómico haciéndolas pasar entre rodillos y secando con aire caliente a 105°C. A excepción del desengrasado, los tratamientos son todos efectuados por pulverización.

15 Composición de la solución de depósito por desplazamiento.

Carbonato de níquel	16 g.
Acido clorhídrico al 35 %	30 g.
20 Acido fluorhídrico al 55 %	3 g.
Acido cítrico	5 g.
Tartrato de antimonio y de potasio	0,822 g.
(Calculado en Sb metálico 0,3 g.)	

25 Se disuelven los compuestos anteriores en un litro de agua de ciudad, obteniendo así una solución de pH 2.

30 Se revisten las muestras de una sub-capa de pintura a base de resina epoxi modificada por vinilo y se somete a una cocción a 280°C durante 20 minutos. Después de la aplicación de la sub-capa, se revisten las muestras de una capa superior de una pintura a base de resina acrílica, sobre un es-

420291



5           pesor de 15 micrones y se hace cocer a 280°C durante 90 segundos. El cuadro 1 muestra los resultados del ensayo de adherencia efectuado sobre la película aplicada, tras la cocción. Se preparan igualmente muestras distintas, a título de referencia, a partir de la misma placa de acero galvanizada en caliente, revestidas de níquel, pintadas en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 a excepción de que la solución de depósito por desplazamiento no contiene tartrato de antimonio y de potasio. Los resultados obtenidos con las muestras de referencia son igualmente referidos en el cuadro 1.

10

Cuadro 1.

15	Cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito.	muestras según la invención.	muestras de referencia.
	0      g/litro	5 5 5 5 5	4 4 4 5 5
	25     g/litro	4 5 5 5 5	2 2 2 3 3
	50     g/litro	5 5 5 5 5	1 1 2 2 2

20           La cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito es tanto mas importante cuanto que la solución es mas vieja.

25           Protocolo de ensayo de la adherencia de una película de pintura sobre la superficie metálica (ensayo de frotamiento y de arrancamiento sobre la película plegada).

30           Después de la aplicación del revestimiento de pintura se dejan las muestras reposar en un dispositivo de termostato a 25°C durante 24 horas. Después se las pliega en folio. Se prensa la parte plegada en una prensa de tornillo. Se aplica cinta auto-pegante "Scotch Tape" sobre la superficie



- 11 -

420291

replegada y se la arranca rápidamente, un minuto después de la aplicación.

5 Después del ensayo, se evalúa el porcentaje de superficie arrancada de las muestras (sobre la superficie replegada). Cuando se prensan las muestras con ayuda de una prensa de tornillo, se pueden modificar las condiciones de ensayo de severas a moderadas insertando un número deseado de -  
10 placas que tienen el mismo espesor que las muestras entre las superficies que se hacen frente de las muestras plegadas. Según el número de placas insertado entre las muestras, se designa los resultados de los ensayos 1T cuando se inserta una placa, 2T cuando se insertan dos placas y OT cuando no se inserta ninguna placa entre las muestras. En consecuencia, contra menor sea el número de placas insertado, mas severas son  
15 las condiciones del ensayo.

Se repite el ensayo sobre 5 muestras en las condiciones 2T.

Los resultados de los ensayos son clasificados como sigue:

20 5 : no arrancamiento de la película aplicada (comprendido cuarteamiento de la película sin formación de fragmentos).

4 : porcentaje de superficie arrancada de la película aplicada sobre la superficie de ensayo inferior al 1 %.

25 3 : porcentaje de superficie arrancada de la película aplicada sobre la superficie de ensayo comprendido entre el 2 y el 25 %.

30 2 : porcentaje de superficie arrancada de la película aplicada sobre la superficie de ensayo comprendido entre el 26 y el 50 %.



1 : porcentaje de superficie arrancada de la película aplicada sobre la superficie de ensayo : más del 51 %.

En consecuencia, según esta forma de evaluación, la adherencia de la película es tanto mayor cuanto que la nota - proporcionada por la evaluación es mas elevada.

Ejemplo 2.

En este ejemplo se procede a un ensayo de adherencia y de resistencia a la corrosión del revestimiento pintado sobre un artículo pretratado por una solución ácida de depósito por desplazamiento según la invención, por comparación con estas mismas propiedades presentadas por el revestimiento pintado sobre el mismo tipo de artículo pretratado por una solución de fosfatado clásica a base de zinc utilizada como subcapa para pintura.

Se toman muestras sobre la misma placa de acero galvanizado en caliente y revestida de níquel en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, a excepción de que se utiliza, en la solución de depósito por desplazamiento, tartrato de antimonio y de potasio a razón de 0,274 g. (0,1 g., calculado en antimonio metálico). El cuadro 2 muestra los resultados del ensayo de adherencia efectuado de la misma manera que en el ejemplo 1 y del ensayo de pulverización salina.

Se preparan testigos tratando las muestras en un agente de desengrasado alcalino a 60°C durante 10 segundos, y después enjuagando con agua fría. Después se decapan las muestras con ácido clorhídrico al 5 % durante 3 segundos, y se enjuaga con agua. Se tratan a continuación las muestras con ayuda de una solución que contiene un agente de acondicionamiento superficial ("Percolenze Z" procurado por la Sociéte

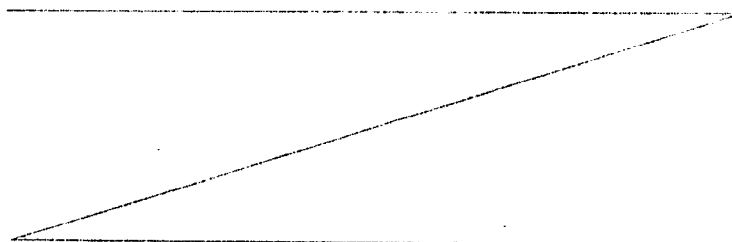


5 Nihon Parkerizing Co. Ltd.) en una concentración de 3 g/litro, pulverizando a 40°C durante 3 segundos y después con ayuda de una solución de fosfatación a base de zinc que contiene 2,4 g/litro de Zn, 9 g/litro de  $PO_4$ , 2,5 g/litro de  $NO_3$ , 2 g/litro de Ni y 2 g/litro de F, pulverizando a 65°C durante 25 segundos. Después del tratamiento por la solución de fosfatación a base de zinc, se someten las muestras a un pos-tratamiento y a una aplicación de pintura en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Se somete la película aplicada al mismo ensayo de adherencia que en el ejemplo 1 así como a un ensayo de pulverización salina.

Ensayo de pulverización salina.

15 Se trata de un ensayo de corrosión según las normas JIS Z-2371 que consiste en pulverizar las muestras con una solución salina al 5 %. Antes del ensayo, se raspan las muestras en diagonal, de un ángulo al otro, con ayuda de una cuchilla de hoja delgada, inmediatamente antes del ensayo. Después del ensayo, se mide la anchura de la separación formada a lo largo de la raspadura y se expresa en mm. medidos perpendicularmente a la raspadura. Va sin decir que contra menor sea el valor indicado mejor es la resistencia a la corrosión. Se repite el ensayo en una serie de 5 muestras.

20 Los resultados de los ensayos son referidos en el cuadro 2.





420291

420291

Cuadro 2.

artículos preparados según la presente invención	testigos tratados por una solución de fosfatación a base de zinc
<u>Ensayo de plegado</u> 0T 1T 2T	1 1 1 1 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 4 4 4
Ensayo de pulverización salina (366 horas)	0,5 a 1,0 mm.

420291

Cuadro 2.

	artículos preparados según la presente invención	testi de fo:
<u>Ensayo de plegado</u>		
0T	4 5 5 5 5	1
1T	5 5 5 5 5	2
2T	5 5 5 5 5	3
<u>Ensayo de pulverización salina (366 horas)</u>	0	0



420291

testigos tratados por una solución  
de fosfatación a base de zinc

1	1	1	2	2
2	2	3	3	3
3	3	4	4	4

0,5 a 1,0 mm.



420291

Ejemplo 3.

Se efectúa un ensayo de adherencia de la película pintada sobre un artículo tratado por una solución ácida para depósito por desplazamiento según la invención, por comparación con el resultado obtenido con un artículo tratado por una solución ácida para depósito por desplazamiento, tras envejecimiento de las dos soluciones ácidas.

Se toman muestras en la misma placa de acero galvanizado en caliente, se efectúa un depósito en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 a excepción de que se sustituye la solución de depósito por desplazamiento por aquella que tiene la composición indicada a continuación y se somete al mismo ensayo de adherencia de la película pintada que en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son referidos en el cuadro 3.

Oxido férrico	15 g.
Acido clorhídrico al 35 %	14,2 g.
Acido fluorhídrico al 55 %	3 g.
Tartrato de antimonilo y de K.	0,2 g. (0,073 g. calculado en antimonio metálico).
Acido cítrico	5 g.
pH	2

Se preparan testigos a partir de la misma placa de acero galvanizado en caliente y se efectúa un depósito de hierro en las condiciones anteriores, a excepción de que la solución de depósito por desplazamiento no contiene tartrato de antimonilo y de potasio, después se somete al mismo ensayo de adherencia de la película pintada.

Los resultados obtenidos son referidos en el cuadro 3



420291

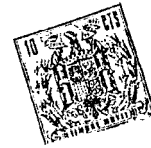
Cuadro 3.

Cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito (g/litro)	Artículos previamente tratados según la invención.	Testigos
0	3 4 4 4 4	3 3 3 4 4
25	4 4 4 4 4	2 2 2 2 2
50	3 4 4 4 4	2 2 2 2 2

Ejemplo 4.

En este ejemplo, se efectúa un ensayo de adherencia de la película pintada sobre un artículo preparado añadiendo un compuesto de antimonio a la solución del estadio de pretratamiento, es decir al estadio de enjuagado con agua inmediatamente antes del estadio de depósito por desplazamiento, por comparación con los resultados obtenidos con un artículo pretratado por una solución que no contiene compuesto de antimonio.

Se toman muestras sobre la misma placa de acero galvanizado en caliente, se efectúa un depósito de níquel utilizando la misma solución de depósito por desplazamiento sin compuesto de antimonio que para el testigo en el ejemplo 1 a excepción de que después del decapado y enjuagado con agua, se pulveriza la superficie a tratar con ayuda de una solución acuosa de tartrato de antimonio y de potasio a una concentración de 22 g/litro (8 g/litro, calculado en antimonio) como agente de acondicionamiento de la superficie, a temperatura ambiente, durante 5 segundos, y se reviste de una capa de pintura. Se efectúa el ensayo de adherencia de la manera anteriormente descrita. Los resultados obtenidos son referidos en



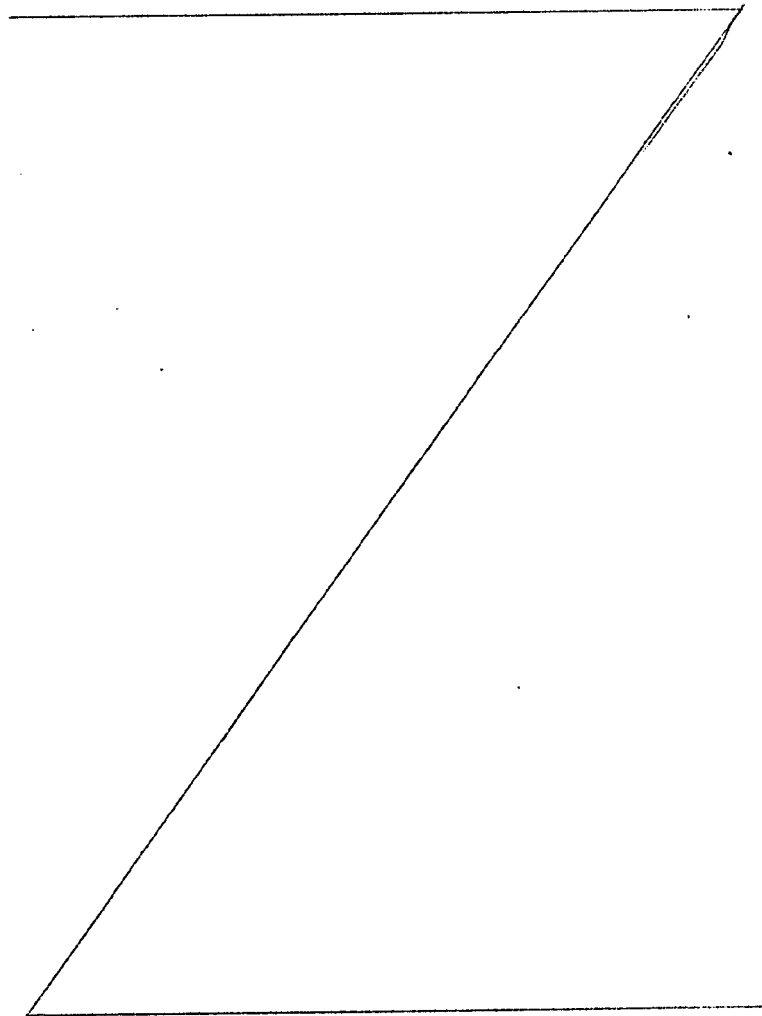
- 17 - 420291

el cuadro 4.

Se preparan testigos por depósito de níquel y revestimiento de pintura, como se describe en el ejemplo 3, a excepción de que no se efectúa tratamiento superficial con ayuda de la solución que contiene un compuesto de antimonio.

5

Los resultados obtenidos son referidos en el cuadro 4.



420291

420291



Cuadro 4.

Cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito (g/litro).	Artículos previamente tratados según la invención.	Testigos tratados por una solución de fosfatación a base de zinc.
0	4 5 5 5 5 5	4 4 4 4 5 5
25	5 5 5 5 5 5	2 2 2 2 3 3
50	4 5 5 5 5 5	1 1 1 1 2 2

420291

Cuadro 4.

Cantidad de zinc disu <u>e</u> l <u>e</u> ta en la solución de de <u>e</u> p <u>o</u> s <u>i</u> to (g/litro).	Artículos previamente trata <u>t</u> ados según la invención.						Test de f
0	4	5	5	5	5	5	4
25	5	5	5	5	5	5	2
50	4	5	5	5	5	5	1



420291

Testigos tratados por una solución  
de fosfatación a base de zinc.

4	4	4	5	5
2	2	2	3	3
1	1	1	2	2

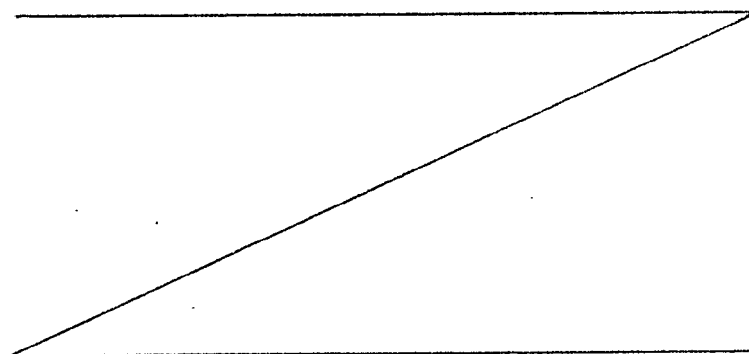


420291

Ejemplo 5.

5 En este ejemplo, se efectúa un ensayo de adherencia de la película de pintura aplicada sobre el artículo preparado añadiendo un compuesto de antimonio a la solución de decapado, por comparación con los resultados obtenidos con un sustrato previamente tratado por una solución de decapado clásica.

10 Se preparan muestras a partir de la misma placa de acero galvanizado en caliente que anteriormente, se efectúa un depósito de níquel utilizando la misma solución de depósito por desplazamiento que no contiene compuesto de antimonio que para los testigos del ejemplo 1, y se aplica en revestimiento de pintura como en el ejemplo 1, a excepción de que se pulveriza el artículo con ayuda de una solución de decapado  
15 que contiene 5 g/litro de ácido tártrico y 3 g/litro de tartrato de antimonio y de potasio además de los otros ingredientes, a temperaturas ambiente, durante 3 segundos. Los resultados obtenidos son referidos en el cuadro 5. El cuadro indica igualmente los resultados obtenidos con los testigos para los que se ha tratado el sustrato de la manera que se acaba de describir, a excepción de que la solución de decapado  
20 es reemplazada por una solución de HCl al 5 %.



420291

420291



Cuadro 5.

Cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito (g/litro)	Artículos previamente de una solución de decapado que con- tiene un compuesto	de tratados por de antimonio	Testigos
0	4 4 5	5 5	4 4 4 5 5
25	4 5 5	5 5	2 2 2 3 3
50	4 4 5	5 5	1 1 1 2 2

420291

Cuadro 5.

Cantidad de zinc disuelta en la solución de depósito (g/litro)	Artículos previamente te trat una solución de decapado q tiene un compuesto de anti			de anti
0	4	4	5	5 5
25	4	5	5	5 5
50	4	4	5	5 5



420291

ante tratados por apado que con- de antimonio	Testigos
5 5	4 4 4 5 5
5 5	2 2 2 3 3
5 5	1 1 1 2 2



420291

Ejemplos 6 a 8.

Composición de la solución para depósito por desplazamiento.

5 Se prepara la solución madre disolviendo carbonato de níquel (16 g.), ácido clorhídrico (al 35 %; 30 g.), ácido fluorhídrico (al 55 %; 3 g.) y ácido cítrico (5 g.) en un litro de agua de ciudad. Como se utiliza la solución de forma repetida después de la preparación, se remonta constantemente dichos constituyentes a fin de conservar una composición constante. El zinc es progresivamente disuelto a partir del zinc ó de las aleaciones de zinc a tratar en la solución y está - eventualmente presente en una concentración de 50 g/litro aproximadamente.

15 Se añade a la solución madre, respectivamente, 2,1 g/litro de arseniato ácido de sodio, 0,96 g/litro de cloruro estañoso ó 1,5 g/litro de cloruro de germanio, a fin de preparar las soluciones de depósito que tienen las composiciones siguientes (en g/litro = g/l.).

20

Composiciones Ejemplos	Ni <sup>2+</sup> g/l	Zn <sup>2+</sup> g/l	Cl <sup>-</sup> g/l	F <sup>-</sup> g/l	Acido cítrico g/l	As <sup>5+</sup> g/l	Sn <sup>2+</sup> g/l	Ge <sup>4+</sup> g/l	pH
6	8	50	65	1,6	5	0,5	-	-	2
7	8	50	65	1,6	5	-	0,5	-	2
8	8	50	65	1,6	5	-	-	0,5	2
25 Testigo Nº 1	8	-	65	1,6	5	-	-	-	2
Testigo Nº 2	8	50	65	1,6	5	-	-	-	2

30 Después se revisten las muestras tratadas superficialmente de una pintura poliéster, en un espesor de 12 micrones y se hace cocer a 275°C durante 90 segundos. El cuadro 6



420291

muestra los resultados de los ensayos de adherencia de la película de revestimiento tras la cocción.

Se preparan testigos distintos, a partir de la misma placa de acero galvanizado en caliente, se aplica un depósito de níquel, se pinta en las mismas condiciones que en el ejemplo 6 a excepción de que la solución de depósito por desplazamiento no contiene ión zinc para el testigo número 1 y tampoco ión arsénico estañoso ni germanio para el testigo número 2, y se efectúa el ensayo de adherencia de la película aplicada. Los resultados obtenidos con estos testigos son igualmente referidos en el cuadro 6.

El protocolo de ensayo para la adherencia de la película de pintura aplicada sobre la superficie metálica es el mismo que en el ejemplo 1 (ensayo de flexión). Los resultados son referidos en el cuadro 6.

Cuadro 6.

Ejemplos	Notas de la evaluación al 2T				
6	4	4	4	4	4
7	4	4	4	4	4
8	3	3	3	4	4
Testigo N <sup>o</sup> . 1	4	4	4	4	5
Restigo N <sup>o</sup> . 2	1	1	1	1	1

Ejemplos 9 a 11.

Se tratan muestras con soluciones ácidas de depósito por desplazamiento según la invención y según procedimientos clásicos por inmersión, se las reviste de un sistema subcapa esmaltada/revestimiento superior, y se compara la adhe-

420291

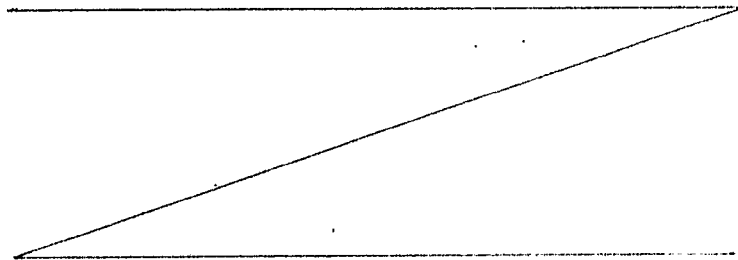


rencia de la película aplicada.

Se revisten muestras de un depósito de níquel en -  
las mismas condiciones que en el ejemplo 6, a excepción de -  
que se utiliza tungstato de sodio (0,9 g/litro) ó citrato de  
5 cobre (1,4 g/litro) ó cloruro de plomo (0,65 g/litro) en lugar  
del arseniato ácido de sodio (2 g/litro) del ejemplo 6, como  
constituyente de las soluciones de depósito.

Después se revisten las muestras de una sub-capa de  
resina epoxi modificada por vinilo y se hace cocer a 275°C du  
10 rante 40 segundos, después de lo cual se las provee de un re-  
vestimiento superior de pintura acrílica termoendurecible, te  
niendo la película aplicada como revestimiento un espesor to-  
tal de 15 micrones, y se hace cocer a 275°C durante 90 segun-  
dos. Las muestras revestidas se las somete a los ensayos, de  
15 la manera descrita en el ejemplo 6. Los resultados obtenidos  
son referidos en el cuadro 7. Cuando se utiliza cloruro de -  
plomo, se adiciona igualmente la solución de 1,35 g/litro de  
EDTA  $2Na_2 \cdot 2H_2O$  a fin de mejorar su disolución.

Se preparan testigos efectuando un depósito de ní-  
20 quel como para los testigos 1 y 2 de los ejemplos 6 a 8, a -  
excepción de que se aplica los revestimientos en las mismas  
condiciones que en estos ejemplos y que se les somete a los  
ensayos de la manera descrita en los ejemplos 6 a 8. Los re-  
sultados obtenidos son igualmente referidos en el cuadro 7.





420291

Composiciones de las soluciones de depósito por desplazamiento (en g/l.).

5

Composiciones Ejemplos	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Acido cítrico	W <sup>6+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	pH
9	8	50	65	1,6	5	0,5	-	-	2
10	8	50	65	1,6	5	-	0,5	-	2
11	8	50	65	1,6	5	-	-	0,5	2
Testigo N° 3	8	-	102	1,6	5	-	-	-	2
Testigo N° 4	8	50	65	1,6	5	-	-	-	2

10

Cuadro 7.

15

Ejemplos	Notas de la evaluación a OT				
9	3	3	4	4	4
10	3	4	4	4	4
11	3	3	4	4	4
Testigo 3	3	4	4	4	5
Testigo 4	1	1	1	2	2

20

25

Ejemplos 12 a 14.

Se tratan muestras por las soluciones ácidas de depósito por desplazamiento según la invención y según procedimientos clásicos, por pulverización, y se las reviste de una capa de pintura. Se someten las muestras pintadas a ensayos de adherencia de la película de pintura.

30



420291

Se preparan las muestras revistiéndolas de un depósito de níquel y después de una capa de pintura y se hace cocer en las mismas condiciones que en el ejemplo 6 a excepción de que se utiliza meta-vanadato de amonio (1,75 g/litro) ó cloruro antañoso (0,95 g/litro) ó citrato de cobre (1,4 g/litro) en lugar del arseniato ácido de sodio (2,1 g/litro) como constituyente de las soluciones de depósito y que se efectúan todas las operaciones de revestimiento por pulverización. Los resultados obtenidos son referidos en el cuadro 8.

Se preparan testigos por depósito de níquel como se ha descrito a propósito de los testigos de los ejemplos 6 a 8 a excepción de que se aplican los revestimientos en las mismas condiciones que en los ejemplos y se les somete a los ensayos como se describe en los ejemplos 6 a 8. Los resultados obtenidos con los testigos son igualmente referidos en el cuadro 8.

Composiciones de las soluciones de depósito por desplazamiento (g/l.).

Composiciones	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Acido cítrico	V <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	pH
Ejemplos									
12	8	50	65	1,6	5	0,5	-	-	2
13	8	50	65	1,6		-	0,5	-	2
14	8	50	65	1,6	5	-	-	0,5	2
Testigo 5	8	-	10,2	1,6	5	-	-	-	2
Testigo 6	8	50	65	1,6	5	-	-	-	2



42029-1

Cuadro 8.

Ejemplos	Notas de la evaluación a 2T				
12	4	5	5	5	5
13	5	5	5	5	5
14	3	4	4	4	5
Testigo 5	4	4	4	5	5
Testigo 6	2	2	2	2	2

Ejemplos 15 y 16.

Estos ejemplos ponen en evidencia el efecto obtenido cuando el artículo ha sido previamente tratado por una solución que contiene iones estañosos ó un tungstato como agente de acondicionamiento de la superficie, por pulverización inmediatamente antes del tratamiento clásico de depósito. El ión estañoso es añadido en forma de cloruro estañoso y el tungsteno bajo forma de tungstato de sodio.

Se toman muestras sobre una placa de acero galvanizado no cromatado (0,27 x 50 x 100 mm.) que tiene una proporción en zinc de 183 g/cm<sup>2</sup>. Se tratan las muestras en un agente de desengrasado débilmente alcalino ("Fincleaner", Tipo 315, proporcionado por la Sociéte Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a una concentración de 20 g/litro a 60°C durante 3 segundos, y se elimina toda trata de agente desengrasante residual por enjuagado con agua. Después se decapan las muestras en ácido clorhídrico al 5 %, a 25°C durante 5 segundos, después de lo cual se enjuaga en agua todavía una vez. Después se tratan las muestras con ayuda de un agente de acondicionamiento de



# 420291

la superficie que tiene la composición siguiente, a 25°C durante 5 segundos. Inmediatamente después del acondicionamiento, se tratan las muestras por una solución de depósito por desplazamiento que tiene la misma composición que la descrita a propósito del testigo 2, a 60°C, durante 5 segundos. Después del tratamiento de depósito, se elimina toda traza de solución residual enjuagando con agua. Después del tratamiento por ácido crómico diluido ("Percolene", Tipo 62, proporcionado por la Societé Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a una concentración de 20 g/litro, se escurren las muestras entre rodillos a fin de eliminar todo exceso de ácido crómico residual y se seca en aire caliente a 105°C. Se efectúan todos los tratamientos por pulverización a fin de concluir el depósito de níquel.

Después se revisten las muestras de una capa de pintura, en las mismas condiciones que en los ejemplos 9 a 11. Los resultados del ensayo de adherencia son referidos en el cuadro 9.

Composición de las soluciones de acondicionamiento de la superficie (g/l.).

Composiciones Ejemplos	Sn <sup>2+</sup>	W <sup>6+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Acido cítrico	pH
15	2	-	-	1,3	19	2
16	-	2	0,5	-	-	7
Testigo 7	Ningún tratamiento de acondicionamiento					



420291

Cuadro 9.

Ejemplos	Notas de la evaluación a OT				
15	4	4	4	4	4
16	4	4	4	4	5
Testigo 7	2	2	2	2	2

Ejemplo 17.

10

Este ejemplo describe una forma de realización según la cual se tratan las muestras con ayuda de una solución de decapado que contiene metavanadato de amonio, en estado de decapado que precede al tratamiento clásico de depósito por desplazamiento.

15

Se toman muestras sobre una placa de acero no cromatada galvanizada en caliente al zinc (0,27 x 50 x 100 mm.) que tiene una proporción en zinc de 183 g/m<sup>2</sup>. Se tratan las muestras con ayuda de un agente de desengrasado débilmente alcalino ("Fineclear", Tipo 315, proporcionado por la Sociéte Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a una concentración de 20 g/litro a 60°C durante 3 segundos, y se elimina toda traza de agente de desengrasado residual enjuagando con agua. Después se las decapa en una solución que tiene la composición siguiente, a 25°C durante 5 segundos, después de lo cual se enjuaga con agua. Se las trata a continuación por una solución de depósito por desplazamiento que tiene la misma composición que para el testigo 2, a 60°C, durante 5 segundos. Después del tratamiento, se enjuaga con agua a fin de eliminar la solución de depósito residual.

20

25

Se tratan a continuación las muestras con ácido cró

30



420291

5 mico diluido ("Percolene" Tipo 62, proporcionado por la Socié  
 té Nihon Parkerizing Co. Ltd.) a una concentración de 20 g/li  
 tro, a título de pos-tratamiento, después se escurren entre  
 rodillos a fin de eliminar el ácido crómico residual y se se-  
 can en aire caliente a 105°C. Se efectúan todos los tratamien  
 tos por pulverización a fin de concluir el depósito de níquel.

10 Se revisten a continuación las muestras de una capa  
 de pintura, en las mismas condiciones que en los ejemplos 9  
 a 11. Los resultados del ensayo de adherencia sobre las super  
 ficies así tratadas son referidos en el cuadro 10.

Composición de la solución de decapado (g/litro).

Composiciones	HCl	V <sup>4+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Acido cítrico	pH
Ejemplo 17	10	1	0,2	6	1
Testigo 8	50				

Cuadro 10.

Ejemplo	Notas de la evaluación a OT				
17	4	4	4	4	4
Testigo 8	2	22	2	2	2

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
 así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
 se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, -

30  
*pe*



420291

son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no -  
alteren su principio fundamental. También se hace constar -  
que el presente invento, corresponde a unas Solicitudes de -  
Patente presentadas en Japón, con fechas 6 de noviembre de -  
5 1972 y 11 de enero de 1973, bajo los números 110 257/72 y -  
5519/73, respectivamente, acogiéndose por lo tanto a los be-  
neficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,  
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y -  
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en -  
10 España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN REVESTI  
MIENTO SOBRE UNA SUPERFICIE DE ZINC O ALEACION DE ZINC; ca-  
racterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de un revesti-  
miento sobre una superficie de zinc ó aleación de zinc, se-  
15 gún el cual se pone dicha superficie metálica en contacto con  
una solución ácida de depósito por desplazamiento contentivo  
de iones de metales pesados, caracterizado porque se añade a  
una solución de pretratamiento de dicha superficie ó a la so-  
lución de depósito por desplazamiento, uno ó varios compues-  
20 tos elegidos entre compuestos de antimonio, estaño, cobre, plo  
mo, germanio, vanadio, arsénico y tungsteno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque los iones de metales pesados presentes en  
la solución ácida de depósito por desplazamiento son iones ní-  
25 quel, hierro ó cobalto.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque se añade el ó los citados compuestos al agua  
de enjuagado utilizada para enjuagar dicha superficie metáli-  
ca después que ha sido decapada con fines de revestimiento.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac

*Rey*

11 MAR



420291

terizado porque se añade el ó los citados compuestos a la solución de decapado.

5 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos de antimonio, estaño, cobre, plomo, germanio, vanadio, arsénico y tungsteno son sales de ácidos minerales ú orgánicos hidrosolubles en medio ácido.

10 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos son añadidos a la solución de pretratamiento ó a la solución ácida de depósito por desplazamiento a razón de 0, 001 a 50 g/l. siendo calculada esta proporción en metal.

15 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de metal pesado está presente en una proporción de 0,1 a 50 g/l., calculada en metal.

8ª.- Procedimiento para la obtención de un revestimiento sobre una superficie de zinc ó aleación de zinc, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 MAR. 1974

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

Y. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

pg