



ESPAÑA

5 DIC. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUM. 463866	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION -4 NOV. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
739.262	5 de noviembre de 1.976	EE.UU. de A.
782.912	30 de marzo de 1.977	
835.831	26 de septiembre de 1.977	
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ARTICULO METALICO RESISTENTE A LA CORROSION.		
71 SOLICITANTE (ES)		
THE EMPIRE PLATING COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
78 INVENTOR (ES)		
Stephen Philip Palisin, Jr.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se relaciona con el revestimiento protector de artículos metálicos para mejorar su resistencia a la corrosión y/o apariencia cosmética y, más particularmente, con el revestimiento de artículos metálicos en donde una de las etapas de una pluralidad de etapas de revestimiento incluye una aplicación de metal depositable (chapable) por deposición mecánica.

Existen numerosas técnicas bien conocidas para los expertos en el campo del acabado metálico, para la aplicación de revestimientos metálicos a superficies metálicas de artículos. Una de las técnicas, denominada "deposición mecánica" no se utiliza ampliamente a pesar del hecho de que es relativamente simple de practicar y a pesar de que evitan muchos de los problemas de contaminación implicados en otras técnicas, tal como la deposición electrolítica. Entre las razones que explican el uso limitado de la deposición mecánica se encuentran los hechos de que sus procesos son relativamente consumidores de tiempo y antieconómicos de utilizar en la deposición de revestimientos muy finos y que las superficies mecanicamente depositadas tienen frecuentemente una resistencia a la corrosión indeseablemente pobre y una apariencia cosmeticamente no atractiva. En consecuencia, se ha creído que los revestimientos mecanicamente depositados son insatisfactorios para muchas aplicaciones y se han ofrecido pocas consideraciones, si es que ha existido alguna, para la utilización de métodos de deposición mecánica en aplicaciones que requieren una resistencia a la corrosión relativamente alta y/o una apariencia cosmética excepcionalmente buena.

Se han tenido en cuenta varios desarrollos para aumentar la resistencia a la corrosión y apariencia cosmética

de artículos no depositados mecánicamente. Uno de tales desarrollos ha consistido en la aplicación de un revestimiento de fosfato a una superficie metálica seguido por la aplicación de aceite o pintura sobre la superficie fosfatada.

5 Otro desarrollo ha consistido en la pasivación de ciertas superficies metálicas por técnicas de cromado. Otras patentes anteriores, relativas a este campo de revestimientos, describe técnicas aún más avanzadas en donde se ha utilizado un revestimiento polimérico de artículos metálicos chapados para  
10 facilitar la obtención de una buena resistencia a la corrosión. De acuerdo con los métodos descritos en las Patentes anteriores relativas a los revestimientos, los artículos que tienen una superficie metálica compuesta normalmente de aluminio, hierro, zinc, latón o aleaciones de cobre o bien son electro-  
15 depositados con zinc, cadmio, níquel o cromo o bien son fosfatados y a continuación cromados, enjuagados y revestidos con una sustancia polimérica.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar nuevos y mejorados revestimientos para artículos  
20 metálicos.

Constituye otro objeto de la invención proporcionar un método para proteger artículos metálicos contra la corrosión, cuyo método utiliza técnicas de chapado o deposición mecánica solas o en combinación con técnicas de deposición electro-  
25 lítica, para impartir una elevada resistencia a la corrosión y/o apariencias cosméticas mejoradas sobre los artículos metálicos.

Constituye otro objeto más de la invención proporcionar un método para impartir resistencia a la corrosión a  
30 artículos metálicos mediante la aplicación de películas poli-

méricas sobre superficies metálicas chapadas mecánicamente.

5 Constituye otro objeto de la invención proporcionar métodos únicos para el revestimiento de metales para la aplicación de un chapado metálico a una superficie, cuyos métodos combinan las técnicas de chapado mecánicas y electro-  
líticas y que se pueden cumplimentar adicionalmente por la aplicación de revestimientos poliméricos.

Otros objetos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

10 En términos breves, y de acuerdo con los objetos anteriormente citados, la presente invención proporciona un método para el acabado protector de superficies metálicas mediante la aplicación a las mismas de al menos dos capas protectoras en donde al menos una de las capas es un metal apli-  
15 cado mediante chapado o deposición mecánica. Las capas protectoras adicionales pueden incluir una capa de metal aplicada por deposición electrolítica y/o una película dura y curada de polímero aplicada sobre un revestimiento cromado.

20 De acuerdo con la presente invención, los artículos metálicos a revestir son limpiados primeramente de cualquier forma convencional adecuada. Un ejemplo de dicha técnica de limpieza, que ha de ser considerada solamente como ilustrati-  
va y no como limitativa, y que resulta particularmente útil cuando la electrodeposición es el primer tratamiento al cual  
25 se somete el artículo metálico, implica tamborear el artículo en una solución de sosa cáustica o pasar una corriente eléctrica a través de dicha solución constituyendo el artículo metálico el ánodo. Después de efectuar la limpieza de este modo, el artículo se enjuaga con agua fría, se sumerge luego en una  
30 solución ácida diluída y se enjuaga de nuevo con agua fría.

5 Cuando el artículo está compuesto de metal férreo o aleaciones de cobre, resulta suficiente una solución de ácido sulfúrico al 10% o una solución de ácido clorhídrico al 25% para neutralizar la sosa cáustica. Cuando el artículo está compuesto de zinc, se emplea preferiblemente una solución ácida muy débil.

10 En ciertos casos, cuando incluso es deseable una mejor limpieza de un artículo de metal férreo o cuando se ha de activar su superficie, el artículo puede tratarse contrariamente en un baño de cianuro alcalino, es decir pasando una corriente a través del baño durante 30 segundos aproximadamente mientras el artículo constituye el ánodo del circuito, e invirtiendo entonces el flujo de corriente durante 30 segundos aproximadamente mientras el artículo constituye el

15 cátodo del circuito. Siguiendo este tratamiento inverso, el artículo se enjuaga en agua en el caso de que haya de chaparse rápidamente a continuación, o se puede enjuagar en una solución diluida de cianuro sódico para evitar la formación de herrumbre en el caso de que no haya de chaparse rápidamente. Cuando el primer tratamiento al cual se somete el

20 artículo metálico consiste en un chapado o deposición mecánica, un ejemplo del procedimiento de limpieza se describe en la Patente USA No. 3.330.769. Sin embargo, podrá apreciarse que la forma en la cual se limpian las superficies metálicas no constituye parte de la presente invención, pudiéndose

25 utilizar cualquier proceso de limpieza adecuado.

30 El artículo metálico limpio se chapa a continuación. En función de su uso proyectado, el chapado puede ser realizado utilizando solamente métodos mecánicos de chapado. Alternativamente, el chapado se puede efectuar mediante una combina-

ción de técnicas tanto mecánicas como electrolíticas. Si el chapado ha de ser efectuado por técnicas mecánicas y electrolíticas, cualquiera de las capas metálicas aplicadas mecánicamente o electrolíticamente puede estar en contacto directo con la superficie metálica del artículo. A este respecto, y de acuerdo con la presente invención, el artículo puede tener una superficie formada de cualquier metal capaz de ser chapado, por cualquier técnica, incluyendo incluso las dificultades normalmente encontradas en el chapado de superficies metálicas. El metal particular que constituye la superficie metálica puede dictar en ciertos casos la preferencia sobre cual de las capas de chapado aplicadas mecánicamente o electrolíticamente se coloca en contacto directo con la superficie. Por ejemplo, se ha encontrado que un chapado metálico aplicado electrolíticamente resulta más eficaz en el contacto directo con superficies de hierro, cinc y aleaciones de cobre y preferiblemente se aplica a superficies, por ejemplo, solamente después de que la superficie se ha revestido primero con un metal, tal como cobre.

Para el chapado empleando técnicas mecánicas, el metal de revestimiento puede ser cualquier metal conocido que se deposite o chape ventajosamente de este modo, por ejemplo plomo, estaño, cadmio, zinc, cobre, aluminio, níquel, titanio, oro, plata y mezclas y aleaciones de los anteriores. Para el chapado electrolítico, el metal de revestimiento es con preferencia cadmio o zinc, si bien pueden aplicarse también ventajosamente capas chapadas de níquel, cromo o latón.

Ambas técnicas de chapado electrolítico y mecánico son bien conocidas y, por consiguiente, en la presente memoria no se incluye una descripción detallada de las mismas. Sin

embargo, el empleo del término "chapado electrolítico" se refiere aquí al chapado metálico aplicado electrolíticamente empleando medios convencionales, haciendo que el artículo metálico sea el cátodo en un baño electrolítico. Los metales de revestimiento de cadmio o zinc son ventajosamente aplicados a partir de baños bien conocidos de cianuro de cadmio o cianuro de zinc. Sin embargo, los baños alcalinos o ácidos de cadmio o zinc son igualmente eficaces. Se puede usar cualquier composición de baño convencional adecuada para la deposición de capas de níquel o cromo, por ejemplo, puede emplearse un baño de sulfato de níquel, cloruro de níquel, ácido bórico para la deposición de níquel, pudiendo servir un baño de ácido crómico-sulfato para la deposición de cromo. Cuando se utilizan técnicas de chapado en tambor, resulta adecuada una densidad de corriente de 0,01 a 1 amperio/dm<sup>2</sup> aproximadamente. Cuando se utilizan técnicas de chapado en cremallera, resulta adecuada una densidad de corriente de 0,2 a 10 amperios/dm<sup>2</sup> aproximadamente. El chapado se continúa hasta que se ha depositado una capa de 0,00508 a 0,1270 mm del metal chapado sobre el artículo o sobre la capa chapada mecánicamente aplicada con anterioridad.

Tal y como se conoce en la técnica, el término "chapado mecánico" tal y como se utiliza aquí consiste generalmente en la utilización de partículas de polvo metálico que son martilleadas, impactadas o aplicadas a presión de otro modo sobre la superficie de varios artículos, formando con ello un revestimiento metálico permanente. Las operaciones de martilleado o impacto se efectúa normalmente mediante el empleo de medios de impacto esferoidales o no esferoidales tales como partículas metálicas esféricas de hierro o acero, partí-

culas metálicas trituradas, rebabas claveteadas, gránulos de  
hierro cortado, trozos de Alundum, carburo de silicio, arena,  
virutas metálicas, o los artículos a chapar en el caso de  
que sean suficientemente pequeños, por ejemplo tuercas y pernos.  
5 Basicamente, se coloca un medio de impacto en un molino de bo-  
las junto con una carga del polvo o partículas metálicas y  
los artículos a revestir. El molino de bolas se tamborea a  
continuación suficientemente para producir el martilleamiento  
de las partículas sobre los artículos. El revestimiento se pro-  
duce a partir de la acumulación de capas de partículas mecani-  
camente aglutinadas. Con frecuencia, se incluye también una  
10 cantidad sustancial de sustancias promotoras en un vehículo  
líquido, incluyendo materiales formadores de película y desoxi-  
dantes metálicos, para aumentar y promover el proceso de cha-  
pado. Esta última característica, conocida como chapado en  
15 húmedo, produce un revestimiento sustancialmente superior.  
El revestimiento sin líquidos es conocido como chapado en seco.

Según un procedimiento típico de chapado en seco,  
los artículos a chapar son mezclados con el polvo metálico,  
20 por ejemplo zinc, o partículas metálicas de acero en un reci-  
piente de tamboreo, cerrado preferiblemente para evitar el  
aire. En este caso, se omite un medio de suspensión acuoso  
o de otro líquido. El tamboreo del recipiente somete a los  
artículos a un contacto directo con las partículas de zinc  
25 bajo condiciones de rozamiento, atricción e impacto, eliminan-  
do o penetrando las películas superficiales y uniendo entre  
sí las superficies metálicas. La exclusión del oxígeno tiende  
a evitar la presentación de una película de óxido y el que las  
superficies metálicas claras de las partículas de zinc lleguen  
30 a unirse directamente al metal de los artículos acumulando y

5 confirmando las partículas como una capa base de cobertura de granos de zinc que tiene una fuerte adhesión al artículo metálico y una fuerte cohesión entre sí en sus áreas de contacto. Por encima de esta capa base adherente, el tamboreo continuado de la mezcla seca deposita y une las partículas de zinc por sus superficies claras proporcionando una fuerte unión de zinc a zinc y formando rápidamente el revestimiento conjuntado al espesor deseado, estando las partículas aplanadas interpuestas y solapadas a la superficie base y generalmente paralelas a la misma. Esta acción intensificada de aglutinación adapta este procedimiento a una diversidad de revestimientos metálicos y, a temperatura ambiente, resulta eficaz para formar depósitos relativamente gruesos, por ejemplo de hasta 0,1524 mm aproximadamente, en cortos tiempos de tratamiento.

15 Según un proceso de chapado en húmedo típico, se incluyen en el molino catalizadores y promotores del chapado, por ejemplo desoxidantes. Ejemplos típicos de tales aditivos son los ácidos grasos, ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácidos cítrico, tartárico y aminoácidos, coloides protectores, tales como goma y otros numerosos líquidos bien conocidos en la técnica.

25 El "chapado mecánico", tal y como se intenta utilizar este término en la presente invención, viene ejemplificado en las siguientes patentes que en general se cree que son indicativas del estado de la técnica: Patentes USA Nos. 2.640.001; RE 23.861; 2.689.808; 2.723.204; 2.788.297; 3.013.892; 3.023.127; 3.093.501; 3.132.043; 3.164.448; 3.251.711; 3.268.356; 3.328.197; 3.400.012; 3.442.691; 3.443.985; 3.460.977; 3.479.209; 3.601.087.

30 De acuerdo con una forma de realización de la pre-

sente invención, los artículos metálicos son chapados mediante la aplicación de al menos dos capas metálicas a los mismos. Las capas pueden estar compuestas de los mismos o distintos metales. Por lo menos una de las capas se aplica mediante chapado mecánico y por lo menos otra de las capas se aplica mediante técnicas de chapado electrolítico. El espesor de cada capa puede variar dentro de las capacidades conocidas de los procesos respectivos, para conseguir un chapado metálico total adecuado para el uso final proyectado del artículo. A este respecto, se ha encontrado que los espesores de capa que oscilan entre 0,00508 y 0,1524 mm aproximadamente son adecuados para la casi totalidad de las finalidades y fácilmente obtenibles con cualquiera de los procesos de chapado. Los artículos revestidos de este modo, los cuales incluyen capas chapadas tanto electrolíticamente como mecánicamente se cree que exhiben una resistencia superior e inesperada a la abrasión y degradación, exhiben una porosidad muy baja y tienen una apariencia cosmética más deseable que los artículos que exclusivamente han sido chapados por vía mecánica. Adicionalmente, los artículos revestidos de este modo tienen una elevada resistencia a la corrosión ocasionada por la humedad o pulverización salina.

Otro aspecto de la invención implica la provisión de revestimientos altamente protectores contra la corrosión sobre los artículos metálicos. Como anteriormente se ha indicado, las etapas iniciales en la formación de tales revestimientos incluyen las etapas de limpiar las superficies de los artículos metálicos y aplicar entonces a las mismas por lo menos una capa chapada mediante técnicas de chapado mecánico. Aunque se pueden conseguir revestimientos superiores apli-

5 cando el chapado mediante métodos sucesivos de chapado mecánico y electrolítico, puestos en práctica como métodos mecánicos-electrolíticos o como electrolíticos-mecánicos, la presente invención incluye dentro de su alcance los revestimientos protectores contra la corrosión en donde el chapado metálico se aplica solamente mediante técnicas de chapado mecánico.

10 Después de la aplicación del chapado metálico, mediante chapado mecánico solamente o en combinación con un chapado electrolítico, el artículo chapado se proporciona con un revestimiento de cromato inhibidor de la corrosión de tal modo que se convierta la superficie metálica del mismo en un acabado claro, libre de manchas, con propiedades de resistencia a la corrosión. El cromado, per se, es bien conocido y virtualmente se puede utilizar aquí cualquiera de los procesos de cromado convencionales, por ejemplo cromados claros o amarillos. Sin embargo, Uno de los procesos de cromado que ha resultado ser muy eficaz comprende sumergir el artículo chapado en una solución acuosa que consiste esencialmente en ácido crómico, ácido nítrico, ácido acético y ácido sulfúrico. Una formulación particularmente preferida para dicha solución incluye los siguientes ingredientes en los porcentajes en peso aproximados indicados:

Acido crómico	30%
Acido nítrico	20%
Acido acético	13%
Acido sulfúrico	3%
Agua	34%

25  
30 Para utilizar esta formulación es mejor diluirla adicionalmente en agua de modo que la solución incluya de 1 a 10% en peso de la formulación anterior, siendo el resto agua.

Otro material de cromado eficaz consiste en aproximadamente 90-98% de trióxido de cromo y aproximadamente 2-10% de bisulfato sódico disueltos en agua, siendo la concentración útil de este material de cromado de 30 a 120 g/litro de agua. El artículo a cromar se enjuaga totalmente para liberarlo de álcalis y se sumerge entonces en la solución cromatante durante un periodo de 10 a 25 segundos aproximadamente. Preferiblemente, la solución deberá encontrarse a una temperatura comprendida entre 18 y 35°C aproximadamente.

Cuando el artículo metálico está formado de un material sujeto a fragilidad por absorción de hidrógeno, tales como los aceros de alto contenido en carbono, los criterios convencionales de la técnica han dictado que la electrodeposición no es una etapa de procesado aceptable a menos que venga seguida por una etapa de calentamiento para remediar la fragilidad por absorción de hidrógeno. De acuerdo con la presente invención, el problema de la fragilidad por absorción de hidrógeno puede remediarse, en un elevado grado, aplicando una capa chapada mecánicamente directamente sobre el acero de alto contenido en carbono, para proteger al acero de la posibilidad de una fractura tras el ulterior electrochapado. Sin embargo, cuando no es deseable electrochapar al pensar que la capa chapada mecánicamente es demasiado porosa para correr el riesgo de una fragilidad por absorción de hidrógeno, o por otras razones, el artículo metálica puede ser fosfatado lavando el artículo en un limpiador alcalino, aclarándolo en agua, revistiéndolo en un baño fosfatante que incluye normalmente compuestos de zinc y fosfatos que en solución se combinan para proporcionar un revestimiento de fosfato de zinc, tras lo cual el artículo se enjuaga con agua. En el fosfatado

convencional, se emplea normalmente un enjuagado de cromato débil para sellar el revestimiento de fosfato. Sin embargo, en el presente caso la etapa cromatante anteriormente descrita, y practicada después del fosfatado, conseguirá el mismo resultado.

5

Tras extraer el artículo del baño cromatante, el mismo se enjuaga totalmente con agua. La superficie cromada se encuentra entonces lista para recibir un revestimiento de polímero termoendurecible o termoplástico sobre la misma.

10

Se aplica un polímero termoendurecible hidrófobo, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización o cualquier otra técnica de aplicación de polímeros bien conocida, sobre la superficie cromada y el artículo se calienta a una temperatura entre 149 y 204°C aproximadamente hasta que el polímero se ha cochurado y se ha convertido en una película dura. El tiempo de calentamiento depende en cierto grado del espesor del artículo metálico y de sus variaciones de espesor. Preferiblemente, el calentamiento se continua durante suficiente tiempo para que todas las porciones superficiales revestidas poliméricamente del artículo metálico se encuentren en la gama de temperaturas anteriormente mencionada.

15

20

Una composición polimérica termoendurecible, formadora de película, hidrófoba, preferida, incluyendo los siguientes porcentajes en peso aproximados, es como sigue:

25

Hexametoxilmetilmelamina	15,3%
Acrilato de etilo	16,0%
Acido metacrílico	1,0%
Trióxido de cromo	0,1%
Agua	67,6%

30

Otras composiciones formadoras de película que

pueden usarse incluyen la hexametoximetilmelamina de la composición anterior junto con equivalentes de los otros ingredientes de la misma.

5 Se ha encontrado que la uniformidad del revestimiento de polímero termoendurecible y su resistencia a la abrasión puede mejorarse sustancialmente aplicando una pluralidad de revestimientos poliméricos antes del endurecimiento térmico del polímero. Es preferible aplicar cada revestimiento sucesivo de polímero después de haberse hecho adherente la capa anterior. En función del tipo de revestimiento polimérico usado, 10 el segundo revestimiento se puede aplicar casi instantáneamente o puede requerir un aplazamiento de varios segundos entre las aplicaciones de los revestimientos. Se han encontrado resultados enormemente superiores cuando se aplican dos revestimientos poliméricos antes del endurecimiento térmico del polímero. Los revestimientos poliméricos añadidos antes del endurecimiento térmico han producido otros beneficios protectores. 15

Se puede aplicar otro revestimiento polimérico sobre la superficie cromada sumergiendo los artículos en una solución de un polímero termoplástico y secando entonces al 20 aire la capa de polímero aplicada hasta que la misma cura a una película transparente y dura. A continuación se ofrece una composición polimérica termoplástica, formadora de película, preferida, en los siguientes porcentajes en peso aproximados:

25

Acetato de polivinilo	superior a 95%
Dicromato potásico	hasta 2%
Surfactante	hasta 2%
Agente alcalino para un pH superior a 7-10.	

Para utilizarse en la presente invención resultan

también adecuados otros polímeros termoplásticos así como combinaciones, copolímeros y similares de acetato de polivinilo y otros polímeros compatibles, al igual que los equivalentes del dicromato.

5 Las películas protectoras contra la corrosión, aplicadas de acuerdo con la presente invención, en donde el chapado metálico se aplica por técnicas mecánicas y, preferiblemente, mediante técnicas mecánicas y electrolíticas sucesivas, complementadas con una película polimérica dura, han  
10 evidenciado unos resultados mejorados e inesperados en términos del grado de protección contra la abrasión y corrosión. Los ensayos de pulverización salina sugieren que la mayor vida del artículo libre de corrosión, superior a la obtenible con cualquier polímero protector anteriormente conocido o con  
15 cualquier otra película, se logra mediante la práctica de la presente invención.

#### EJEMPLO 1

20 Para demostrar las propiedades mejoradas de protección contra la corrosión, obtenibles con la presente invención, un cierto número de lotes de cremalleras (4 cremalleras por lote) se chapan con zinc mediante técnicas electrolíticas y/o mecánicas, a continuación se croman de forma clara o amarilla y por último se revisten con capas poliméricas termoplásticas o termoendurecibles. Cuando están presentes ambas capas  
25 aplicadas electrolíticamente y mecánicamente, la capa aplicada mecánicamente se encuentra por debajo de la capa aplicada electrolíticamente, es decir se aplica antes de esta última. Cada lote se somete a un ensayo convencional de pulverización de una solución al 5% de sal neutra. En las columnas (2) y (3)  
30 de la Tabla 1, se registra el número de horas requeridas antes

de la formación de depósitos salinos blancos sobre la primera y última cremallera de cada lote de cremalleras. En las columnas (4) y (5) de la Tabla 1 se registra el número de horas requeridas antes de detectar la aparición de herrumbre rojo sobre la primera y última cremallera de cada lote de cremalleras.

En la columna (1) de la Tabla 1 se usan los siguientes símbolos para indicar los tratamientos de protección contra la corrosión aplicados secuencialmente a las cremalleras:

- A - aplicación electrolítica de capa de zinc de 0,00508 mm
- B - aplicación mecánica de capa de zinc de 0,01778 mm
- CC - aplicación de capa clara de cromato
- YC - aplicación de capa amarilla de cromato
- I - aplicación de capa de polímero termoendurecible
- II - aplicación de capa de polímero termoplástico
- ( )<sub>n</sub> - indica la aplicación de "n" revestimientos

TABLA 1

<u>Procedimiento de revestimiento</u> (1)	<u>Pulverización salina (horas)</u>			
	<u>Sales blancas</u>		<u>Herrumbre rojo</u>	
	(2)	(3)	(4)	(5)
A	12	24	18	26
B	16	30	89	194
B+CC	16	30	89	194
B+YC	95	164	240	506
B+CC+I	27	51	112	210
B+CC+II	22	62	140	241
B+CC+(I) <sub>2</sub>	72	91	195	294
B+CC+(II) <sub>2</sub>	69	96	175	317
B+YC+I	180	260	456	610
B+YC+II	143	206	311	494
B+YC+(I) <sub>2</sub>	255	410	507	720
B+YC+(II) <sub>2</sub>	187	304	410	570
B+A	89	94	220	281
B+A+CC	97	110	241	306
B+A+YC	400	460	690	840
B+A+CC+I	120	156	381	501
B+A+CC+II	118	161	340	520
B+A+CC+(I) <sub>2</sub>	170	210	435	590
B+A+CC+(II) <sub>2</sub>	161	217	498	625

TABLA 1 (Continuación)

<u>Procedimiento de revestimiento</u>	<u>Pulverización salina (horas)</u>			
	<u>Sales blancas</u>		<u>Herrumbre rojo</u>	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
B+A+YC+I	421	501	731	892
B+A+YC+II	491	560	738	862
B+A+YC+(I) <sub>2</sub>	461	541	810	920
B+A+YC+(II) <sub>2</sub>	517	610	790	920

A partir de los datos anteriores resulta notable que la aplicación de un chapado de zinc compuesto de capas aplicadas electrolítica y mecánicamente en combinación, exhibe una resistencia a la corrosión sorprendentemente superior a la que cabría esperar en base a los datos obtenidos para las capas aplicadas solamente de forma electrolítica o solamente de forma mecánica. Esto es particularmente cierto una vez que la capa de zinc combinada ha sido cromada y/o revestida polimericamente.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que las cremalleras son chapadas con cadmio. Están presentes ambas capas aplicadas electrolítica y mecánicamente, encontrándose la capa aplicada mecánicamente por debajo de la aplicada electrolíticamente, es decir la primera se aplica con anterioridad a la segunda. En la Tabla II se registra el número de horas requeridas antes de la aparición de herrumbre rojo.

En adición a los símbolos utilizados en la Tabla 1, se utilizan los siguientes símbolos en la Tabla II:

C - aplicación electrolítica de una capa de cadmio de 0,00508 mm;

D - aplicación mecánica de una capa de cadmio-estaño de 0,01270 mm (debido al uso del promotor de es-

taño, utilizando preferiblemente una mezcla metálica en polvo de aproximadamente 50% de cadmio (± 10%) y 50% de estaño (± 10%) en peso).

TABLA II

5

<u>Procedimiento de revestimiento</u>	<u>Pulverización salina (horas)</u>	
	(1)	<u>Herrumbre rojo</u>
	(4)	(5)
C	39	62
D	901	991
D+CC	1272	1608
D+YC	241	1300
D+CC+I	312	1608
D+CC+II	936	1608
D+CC+(I) <sub>2</sub>	363	963
D+CC+(II) <sub>2</sub>	1016	1811
D+YC+I	310	1267
D+YC+II	1017	1710
D+YC+(I)	398	1341
D+YC+(II) <sub>2</sub>	1200	1721
D+C	961	1106
D+C+CC	1306	1608
D+C+YC	300	1402
D+C+CC+I	468	1608
D+C+CC+II	1216	1608
D+C+CC+(I) <sub>2</sub>	468	1608
D+C+CC+(II) <sub>2</sub>	1346	1608
D+C+YC+I	468	1608
D+C+YC+II	1216	1608
D+C+YC+(I) <sub>2</sub>	468	1608
D+C+YC+(II) <sub>2</sub>	1346	1608

10

A partir de los datos de la Tabla II puede apreciarse que existe una mejora discernible en las propiedades de resistencia a la corrosión cuando la capa metálica se aplica mediante una combinación de técnicas de aplicación electro-líticas y mecánicas. Sin embargo, la mejora no es tan sorprendente como en el ejemplo 1. Igualmente, es notable que se obtiene una resistencia del cadmio significativamente mejorada a la

pulverización salina con capas protectoras de polímeros termoplásticos sobre la capa metálica aplicada, en comparación con las capas protectoras de polímeros termoendurecibles.

En un esfuerzo comparativo del tipo de resultados que se obtienen cuando la capa aplicada mecánicamente se encuentra por debajo de la capa aplicada electrolíticamente (como los ejemplos 1 y 2) y cuando la capa aplicada electrolíticamente se encuentra por debajo de la aplicada mecánicamente, se han llevado a cabo otros ensayos que se describen en los ejemplos 3 y 4.

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que, cuando están presentes ambas aplicadas electrolítica y mecánicamente, la capa aplicada electrolíticamente se encuentra por debajo (se aplica antes) de la capa aplicada mecánicamente. Los resultados se resumen en la Tabla III en donde se emplean los mismos símbolos que en la Tabla I.

TABLA III

<u>Procedimiento de revestimiento</u>	<u>Pulverización salina (horas)</u>			
	<u>Sales blancas</u>		<u>Herrumbre rojo</u>	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A+B	97	103	241	300
A+B+CC	110	131	251	333
A+B+YC	441	467	770	916
A+B+CC+I	131	171	390	510
A+B+CC+II	119	160	381	533
A+B+CC+(I) <sub>2</sub>	198	251	498	697
A+B+CC+(II) <sub>2</sub>	182	199	512	644
A+B+YC+I	431	500	780	956
A+B+YC+II	510	571	751	873
A+B+YC+(I) <sub>2</sub>	500	525	869	949
A+B+YC+(II) <sub>2</sub>	522	615	843	923

EJEMPLO 4

Similarmente, se repite el procedimiento del

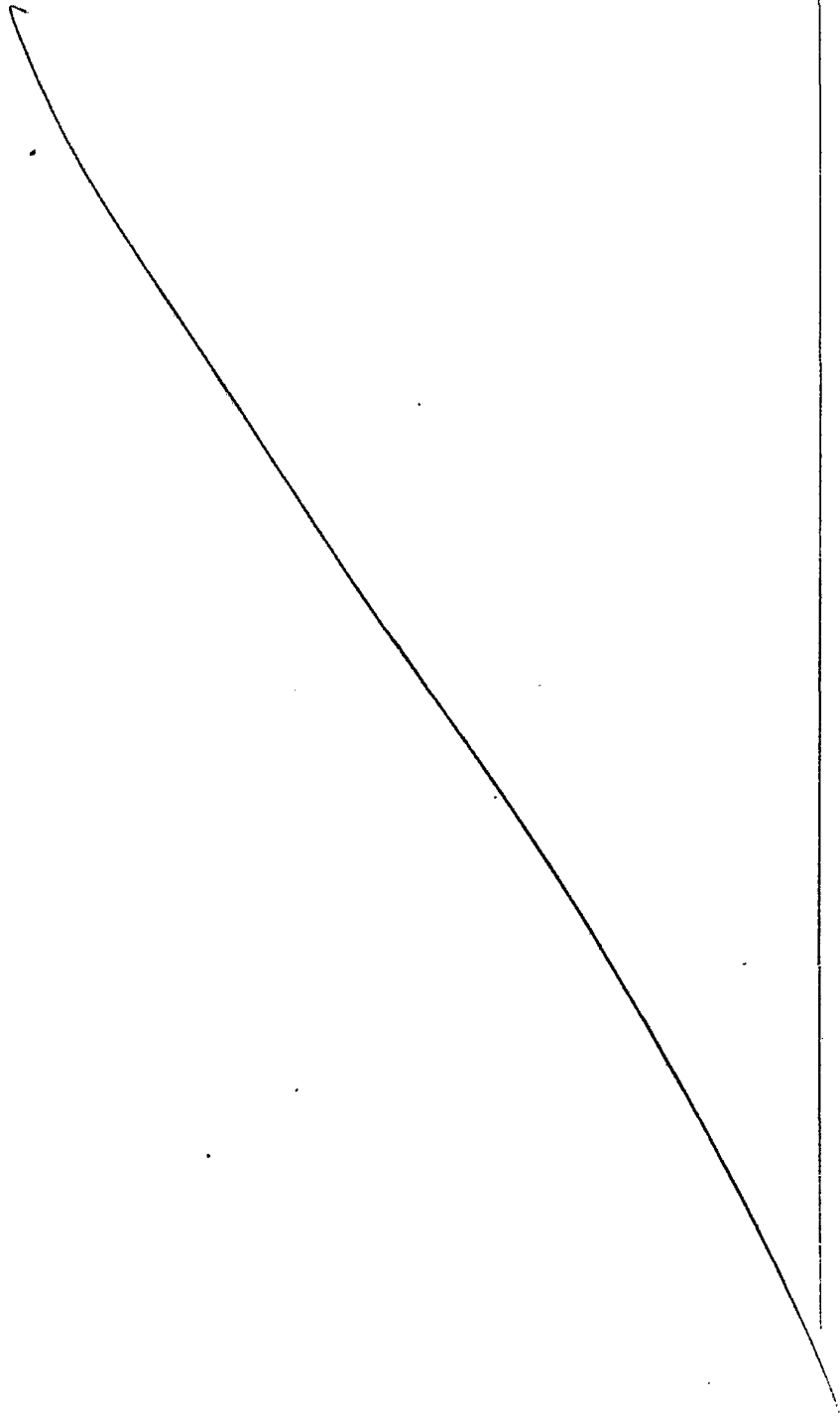
ejemplo 2 excepto que, cuando están presentes ambas capas aplicadas electrolítica y mecánicamente, la capa aplicada electrolíticamente se encuentra por debajo (se aplica antes) de la capa aplicada mecánicamente. Los resultados se resumen en la Tabla IV en donde se emplean los mismos símbolos que en la Tabla II:

<u>Procedimiento de revestimiento</u>	<u>TABLA IV</u>	
	<u>Pulverización salina (horas)</u> <u>Herrumbre rojo</u>	
(1)	(4)	(5)
C+D	954	1202
C+D+CC	1496	1610
C+D+YC	681	1500
C+D+CC+I	521	1694
C+D+CC+II	1230	1710
C+D+CC+(I) <sub>2</sub>	490	1690
C+D+CC+(II) <sub>2</sub>	1494	1723
C+D+YC+I	517	1608
C+D+YC+II	1219	1694
C+D+YC+(I) <sub>2</sub>	493	1590
C+D+YC+(II) <sub>2</sub>	1393	1828

A partir de la comparación de los resultados de las Tablas I y III y de la comparación de los resultados de las Tablas II y IV, podrá apreciarse que se obtiene una pequeña diferencia significativa de resistencia a la corrosión en el caso de que la capa aplicada electrolíticamente se aplique antes o después de la capa aplicada mecánicamente. Sin embargo, se observan diferencias en que cuando se aplica en último lugar la capa electrolítica, el acabado resultante tiene una apariencia más agradable; mientras que cuando se aplica en último lugar la capa mecánica, las capas de revestimiento combinadas parecen exhibir un mejor grado de adherencia al sustrato. En consecuencia, existen diferencias detectables en los dos tipos de acabados resultantes.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para producir un artículo metálico resistente a la corrosión, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 a) chapar el artículo metálico con al menos una capa de un metal chapable, aplicándose entonces al menos una de las capas al artículo metálico mediante chapado mecánico de la misma;

10 b) aplicar un revestimiento de cromato inhibidor de la corrosión al artículo chapado metalicamente;

c) enjuagar la superficie revestida con cromato resultante lavando abundantemente la solución de cromado en exceso que permanece sobre la misma;

15 d) revestir la superficie enjuagada con un polímero para formar una capa polimérica sobre la superficie enjuagada; y

e) curar la capa polimérica para formar una película dura.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal chapable se aplica exclusivamente por chapado mecánico.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal chapable se aplica en al menos dos capas, aplicándose al menos una de las capas mediante chapado mecánico y aplicándose al menos otra de las capas por chapado electrolítico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa chapada mecanicamente se aplica en contacto directo con el artículo.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, ca-

*de*

racterizado porque la capa chapada electroliticamente se aplica en contacto directo con el artículo.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un revestimiento de fosfato al artículo chapado metalicamente antes de la aplicación del revestimiento de cromato.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa polimérica aplicada es un polímero termoendurecible e hidrófobo y el curado de la capa polimérica se consigue calentando el artículo a una temperatura suficientemente alta y durante un tiempo suficientemente largo para convertir dicha capa polimérica en una película dura.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa de revestimiento polimérico de la superficie cromada se efectúa en una pluralidad de etapas de revestimiento para aplicar el polímero en capas secuenciales, tras lo cual se curan conjuntamente la pluralidad de capas poliméricas durante el calentamiento del artículo, para proporcionar una película de espesor sustancialmente uniforme.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa polimérica aplicada es un polímero termoplástico y el curado de la capa polimérica se consigue secando la capa polimérica en aire a temperatura ambiente durante un tiempo suficiente para convertir la capa polimérica a una película dura.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal chapable se elige entre zinc, cadmio, níquel y cromo.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa polimérica aplicada es un polímero



termoendurecible hidrófobo y el curado de la capa polimérica se consigue calentando el artículo a una temperatura y durante un tiempo suficiente para convertir la capa polimérica a una película dura.

5                   12.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa polimérica aplicada es un polímero termoplástico y el curado de la capa polimérica se consigue secando la capa polimérica en aire a temperatura ambiente durante un tiempo suficiente para convertir la capa polimérica a una película dura.

10                   13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal chapable se elige entre cadmio y zinc.

15                   14.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el metal chapable es zinc y el revestimiento de cromato es cromato amarillo.

                    15.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal chapable es cadmio y la capa polimérica es un polímero termoplástico.

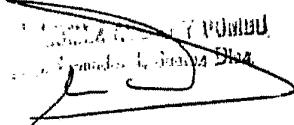
20                   16.- Procedimiento para producir un artículo metálico resistente a la corrosión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

*le*

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUL. 1978

THE EMPIRE PLATING COMPANY

  
THE EMPIRE PLATING COMPANY  
Solely owned by J. J. J. J. J.

