

332777

PATENTE DE INVENCION

=====  
Dossier Nº 741/65  
=====



## Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL  
ACERO PARA LA APLICACION DE PINTURA  
POR ELECTROFORESIS".

*Solicitante:* SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad  
francesa, residente en : 40 & 42,  
Rue Chance Milly, 92, CLICHY, Francia.

El presente invento se refiere a un proce-  
dimiento perfeccionado para la fosfatación del acero  
con objeto de preparar la pintura por electrofóresis.

Desde hace mucho tiempo se conoce recubrir  
5. las superficies de acero antes de pintarlas con un



- revestimiento delgado y cristalino de fosfato de cinc, mediante la puesta en contacto con soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc. La práctica de una fosfatación intercalada permite mejorar en una medida considerable la adherencia de la película de pintura a la superficie metálica y la resistencia a la corrosión de esta última. Por regla general se utilizan para la fosfatación, soluciones que además de fosfato de cinc, contienen aceleradores. Entre estos últimos, se citarán los agentes oxidantes como los nitratos, los cloratos, los nitritos, los peróxidos, los bormatos, los compuestos nitrados orgánicos. Por otra parte, adiciones de metales pesados, más nobles que el hierro como el níquel y el cobre, ejercen un efecto acelerador.
5. Con la aparición de la pintura por electrofóresis y la aplicación de este procedimiento al recubrimiento del acero fosfatado, se presentan ciertas dificultades debidas al hecho de que para ciertas pinturas, después de aplicación y cocción, se observaban defectos de exposición, por ejemplo, de pequeñas cavidades en forma de picaduras de agujas en la película de pintura. Las películas de pintura que presentan tales defectos superficiales tienen, por regla general, un reducido efecto protector contra la corrosión. Esto se explica fácilmente por el espesor de película de pintura más reducido en los poros. Muchas veces hasta se observan poros que alcanzan la subcapa de fosfato. Pueden remediarse estos defectos de exposición, utilizando una pintura a base de resinas sintéticas, cuyas películas se reblandecen suficientemente en el curso
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de la cocción en particular mientras tiene lugar la elevación de temperatura de cocción, para que la superficie vaya pasando y se haga uniforme. Pero entonces se corre el riesgo de comprobar que la película de pintura se elimina de las aristas de la pieza que entonces resisten mucho menos los ataques de la corrosión.

5. La Sociedad solicitante ha descubierto que se pueden evitar los defectos de exposición que aparecen en la pintura por electrofóresis del acero fosfatado y mejorar la protección contra la corrosión, cuando se aplica el recubrimiento con ayuda de una solución de fosfato de cinc que contenga de 3 a 200, de preferencia de 15 a 150 mg/l de  $\text{Cu}^{++}$ . Entonces se obtienen, en particular en concentraciones de cobre superiores a 15 mg/l, capas de fosfato netamente coloreadas en rojo por cementación con cobre. La cantidad de cobre que se deposita sobre el acero durante la fosfatación está comprendida entre 0,03 y 1,6 g/m<sup>2</sup>.
10. De preferencia es de 0,15 a 1,3 g/m<sup>2</sup> de cobre.

15. Estos resultados son tanto más sorprendentes, por cuanto que hasta ahora, siempre era preciso, cuando se utilizaba el cobre como acelerador, añadir reducidas cantidades solamente de este metal en el baño, de modo que se evite toda cementación del cobre visible sobre la superficie del metal, porque la resistencia a la corrosión de los recubrimientos disminuye en gran medida cuando la proporción en cobre aumenta (véase W. Machu : "Die Phosphatierung" page 155).

20. Se pueden utilizar en el procedimiento, según

25.

30.



- la invención, todos los procedimientos de fosfatación con fosfato de cinc que permiten depositar sobre el metal tratado, capas de recubrimiento que consisten esencialmente en fosfato de cinc y cuyo peso aplicado no excede de preferencia de 10 g/m<sup>2</sup>. Se obtienen mejores resultados aún, cuando se utilizan técnicas que dan recubrimientos con un peso aplicado que no excede de 6 g/m<sup>2</sup>. Los aceleradores más apreciados en los baños son los nitratos, los nitritos, los bromatos y los compuestos peróxidos. Para actuar sobre la estructura y el espesor de la capa se pueden introducir, también, en los baños, sales de calcio, fosfatos condensados, aminas orgánicas y aditivos similares. Para aumentar la agresividad de las soluciones, se utilizan algunas veces, fluoruros simples o complejos como F, BF<sub>4</sub>, SiF<sub>6</sub>, TiF<sub>6</sub>, ZrF<sub>6</sub>. Estas soluciones dan capas particularmente buenas aun sobre el acero difícil de atacar, así como sobre el cinc y el acero galvanizado. Las adiciones de níquel actúan como los fluoruros y se utilizan por lo regular juntamente con estos últimos.
- La adición de cobre, según el invento, puede efectuarse con ayuda de óxido de cobre, de carbonato de cobre acompañado de ácido o con ayuda de sales de cobre solubles como el nitrato o el sulfato de cobre.
- Las soluciones de fosfatación pueden aplicarse de modo conocido en sí, mediante pulverización, aspersión, remojado, esparcido o pintado. La temperatura de utilización de los baños está comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C. Sin embargo, se utilizan de preferencia las temperaturas más bajas de
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



esta gama, porque los baños son más fáciles de regular en estas condiciones.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento sin limitarle.

5. EJEMPLOS.

Se limpian y se fosfatan chapas de acero desnudo laminado en frío, por pulverización, del modo siguiente:

10. a) Desengrasado : 2 min de pulverización a 65°C con una solución acuosa que contenga 2 g/l de un agente de limpieza de la composición siguiente:

10% de NaOH  
8% de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   
1% de fosfato de titanio de efecto activante  
7% de agente humectante no iónico  
74% de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

15. b) Enjuagado : 30 segundos de pulverización con agua fría.

20. c) Fosfatación : 2 min de pulverización a 50°C con una solución acuosa que contengan los compuestos siguientes:

2,92 g/l de Zn  
5,5 g/l de  $\text{P}_2\text{O}_5$   
2,3 g/l de  $\text{NO}_3$   
0,4 g/l de Na  
0,17 g/l de  $\text{NaNO}_2$

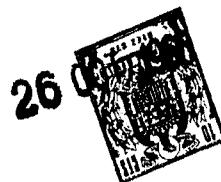
25.

La neutralización de 10 ml de este baño en presencia de fenol ftaleína como indicador exige 12

30. ml de NaOH 0,1 N.



- d) Enjuagado : 30 segundos de pulverización en agua fría.
- e) Post-enjuagado : 30 segundos de pulverización a 40°C con una solución acuosa que contenga 100 mg/l de  $\text{CrO}_3$
5. f) Enjuagado : aspersion con agua completamente desmineralizada.
- g) Secado : 10 min. en una estufa con circulación de aire a 120°C.
10. En el baño de fosfatación de la fase c) se añaden respectivamente 3, 10, 30 y 100 mg/l de Cu en forma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Otros baños contienen como aditivo 30 mg/l de Cu (en forma de nitrato) + 5 g/l de NaCl; 5 g/l de NaCl; 30 mg/l de Cu (en forma de nitrato + 1,08 g/l de  $\text{SiF}_6$  (en forma de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) + 0,13 g/l de F (en forma de NaF).
- Los recubrimientos de fosfato obtenidos sobre las chapas presentan unas capas con pesos de alrededor de 3 gm<sup>2</sup>.
20. Las chapas se pintan entonces con dos pinturas por electrofóresis ("G" y "Sa") así como con una pintura de apresto clásico por inmersión a base de resina epoxi. El depósito de la película de pintura por electrofóresis "G" se efectúa partiendo de una solución acuosa a 10% de materias sólidas a una tensión de 150 volts. con una duración de 170 segundos a una temperatura de baño de 23°C.
25. La pintura se cuece después 25 minutos a 175°C. Las cifras correspondientes para la pintura por electrofóresis "Sa" son las siguientes: 9 % de
- 30.



materia sólida; 120 segundos a 125 volts; temperatura del baño 30°C; cocción: 30 min a 175°C. La pintura epoxi se aplica por inmersión y cuece 15 min a 160°C.

- Las dos pinturas por electrofóresis aplicadas con un baño de fosfatación exento de cobre tienen sus superficies atravesadas por un gran número de poros. Con una adición de 3 mg/l solamente de Cu al baño de fosfatación, se reduce netamente la cantidad de poros. Por encima de 10 mg/l de Cu, la superficie de pintura está exenta de poros. La distribución de la película de pintura epoxi es perfecta en todos los casos.

- Se raya en diagonal la capa de pintura que haya sobre las chapas-muestras, mediante una aguja de acero, a una profundidad suficiente para que el metal desnudo aparezca en la raya. Las chapas se someten después, con la superficie rayada inclinada hacia arriba, al ensayo de la niebla salina ASTM B 117-54 T (pulverización permanente con ayuda de una solución acuosa al 5% de NaCl a 35°C). El cuadro que sigue se refiere a los períodos de duración necesarios para provocar un despegado de la pintura de 3 mm por cada lado del rayado. El número en % que figura entre paréntesis después de la indicación de duración, representa la proporción de la superficie de la pintura recubierta de tabiques en el curso de esta duración de ensayo.

- Los resultados indicados en el Cuadro representan claramente la influencia favorable de la adición de cobre al baño de fosfatación sobre el comportamiento de la capa de pintura depositada por electrofóresis.
- Sobre la aplicación clásica de pintura con una pintura

26 OCT.



epoxi de apresto, parece más bien que la adicción de cobre actúa de un modo desfavorable.

- En otros ensayos comaparativos se ha determinado la influencia de adiciones de plata y de níquel a la resistencia de las películas de pintura formadas por electrofóresis; en el caso de la plata, con adiciones de 3 a 100 mg/l de Ag, y en el caso del níquel con adiciones de 0,1 a 5 g/l de Ni. Ni la plata ni el níquel dan resultados aproximados al efecto favorable de las adiciones de cobre del invento.

C U A D R O.

Adición al baño de fosfatación	Cu depositado en la capa de fosfato (gm/2)	Ensayo a la niebla salina ASTM B 117-54T; duración en horas necesarias para una migración de 3 mm bajo la capa de pintura:		
		pintura por electrofóresis "C"	pintura por electrofóresis "Sa"	pintura epoxi
Nada	0,00	60 ( 80 %)	36 (80 % )	288 ( 30 %)
3 mg/l Cu	0,03	60 ( 80 %)	48 (80 % )	120 ( 0 %)
10 mg/l Cu	0,10	60 ( 80 %)	48 (10 % )	168 ( 0 %)
30 mg/l Cu	0,30	288 ( 30 %)	216 ( 0 % )	216 ( 0 %)
100 mg/l Cu	0,90	216 ( 0 %)	120 ( 0 % )	216 ( 0 %)
30 mg/l Cu + 5 g/l NaCl	0,40	288 ( 2 %)	216 ( 0% )	216 ( 0 %)
5 g/l Nacl	0,00	72 ( 60 %)	24 ( 80% )	216 ( 0 %)
30 mg/l Cu + 1,08 g/l SiF <sub>6</sub> <sup>+</sup> 0,13 g/l F <sup>-</sup>	0,30	288 ( 30 %)	216 ( 0% )	216 ( 0 %)

Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución descritos que sólo han sido dados a título de ejemplos.





- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 6 de Noviembre de 1965, bajo el Nº M 67.188 VIb/48dl, 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 Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL ACERO PARA LA APLICACION DE PINTURA POR ELECTROFORESIS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para el tratamiento del acero para la aplicación de pintura por electrofóresis, en el que se aplica un recubrimiento sobre la superficie mediante soluciones ácidas de fosfato de cinc, caracterizado porque se aplica un recubrimiento con ayuda de una solución de fosfato de cinc que contiene de 3 a 200 mg/l de  $\text{Cu}^{++}$ .
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución contiene de 15 a 150 mg/l de  $\text{Cu}^{++}$ .
- 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se aplica el recubrimiento en una capa de un peso máximo de 10 g/m<sup>2</sup>.

26 OCT.



4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la capa tiene un peso máximo de 6 g/m<sup>2</sup>.

5. 5ª.-"Procedimiento para el tratamiento del acero para la aplicación de pintura por electrólisis"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

26 OCT. 1966

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

p. p. Firmados F. Hernández Rúa