

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>C 23</u>      |
| SUBCLASE <u>c</u>      |



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 12 247-Sp.

386166

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el pretratamiento de materiales metálicos moldeables.

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

El esmaltado en blanco directo de chapa de acero se ha vuelto en los últimos años un procedimiento de producción segura. Mediante racionalización del proceso de fabricación e introducción de métodos de fabricación continuos, programados se ha

5.

386166



- logrado una calidad igualada de los productos esmaltados unidos a una disminución de los costes del esmaltado. Otra simplificación del desarrollo de los trabajos en la fábrica de esmaltados está dada debido a que la banda em
5. pleada para la fabricación de las piezas en bruto ya se trata previamente en la acería para su esmaltado en una sola capa, es decir, que ya anticipa el correspondiente proceso de decapado con ulterior niquelación. La base adhesiva para el esmaltado en blanco de una sola capa se
10. debe naturalmente proteger antes del moldeo de manera que no produzcan daños en esta capa aplicada. Una protección de estas se logra en los procedimientos de tratamiento previo de la banda ya conocidos mediante una capa de cinc aplicada electrolíticamente (Patente belga 557 963 y patente francesa 1.187.958).
- 15.

La desventaja de una capa protectora metálica de éstas consiste en el complicado tratamiento ulterior que obliga a la fábrica de esmaltados a instalar también una instalación compuesta de varias etapas (desengrasado, la

20. vado, decapado de la capa protectora con ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, lavado, neutralización).

En igual forma resulta más racional desengrasar y decapar los materiales metálicos que se moldean por es

25. tirado, prensado, doblado u otra mecanización no levanta dora de virutas, a la forma deseada y a continuación se dotan de una capa metálica o no metálica de firme adhesión, inmediatamente después de su fabricación y dotarlos entonces con una cobertura protectora de las superficies, pero que sea fácil de retirar. También los revestimientos de

30. metal, que se precipitan galvánica o químicamente, por ejem

- 3 386 166<sup>7</sup>



5. plo, las lacas de cocción, las lacas de inmersión y otros recubrimientos de material sintético exigen una base lo mas limpia posible para garantizar una protección duradera de las superficies. El cometido de suministrar a los elaboradores del metal un material de partida directamente utilizable para el ulterior recubrimiento no está por lo tanto limitado a la industria de los esmaltes.

10. Las ventajas son múltiples; además de un ahorro en material por eliminación de la ulterior desoxidación o bien eliminación de otras capas de corrosión se puede realizar el decapado y con ello la elaboración del agua que esto implica, más económicamente en instalaciones grandes.

15. Se ha descubierto ahora un procedimiento para el tratamiento previo de materiales metálicos, que después de un tratamiento de la superficie y cobertura con una capa que se puede retirar se moldean y se dotan de una capa protectora de firme adhesión, que se caracteriza porque como cobertura que se puede retirar se emplea un polímero orgánico hidrosoluble, formador de película al que en caso dado se le agregan polímeros hidrosolubles con pesos moleculares hasta unos 2000.

20. Ventajósamente se emplea el procedimiento de la presente invención en la técnica de los esmaltes y es especialmente racional en el esmaltado de una sola capa, para lo cual son necesarias superficies metálicas especialmente tratadas previamente.

25. Las chapas o bandas de acero a moldear son preferentemente desengrasadas directamente a continuación de su fabricación, se decapan y se dotan de una capa de ni-

30.



quel. El tratamiento de la superficie se efectúa según procedimientos en si conocidos, bien en forma púramente química, totalmente electrolítica o mediante una combinación de etapas químicas y electrolíticas. Por ejemplo, una chapa electrolíticamente desengrasada, electrolíticamente decapada y electrolíticamente niquelada se podría limpiar préviamente anteponiendo un desengrase basto alcalino.

5. La secuencia de la etapa de tratamiento previo está en este caso como sigue:

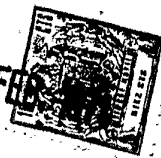
- Desengrase basto alcalino
- Desengrase fino electrolítico
- Enjuague
- Decapado electrolítico
- 15. Enjuague
- Niquelado electrolítico
- Enjuague
- Secado

20. La ventaja del tratamiento previo electrolítico en comparación con los métodos púramente químicos, consiste en un acortamiento del tiempo total de permanencia en un 65 % aproximadamente.

25. A continuación se aplica entonces el polímero hidrosoluble, orgánico, formador de película con peso molecular bajo, por ejemplo, por el procedimiento de inmersión o pulverización. Todo el tratamiento se puede realizar, incluyendo la fabricación de la chapa, en una forma totalmente continua. La chapa provista de una capa de cobertura se puede moldear entonces por laminación, prensado, es tirado u otros métodos no levantadores de virutas. A con-

30.

11 FEB



tinuación del moldeado se puede retirar la cobertura antes del esmaltado o bien por lavado con agua, sin que se presente ningún efecto perjudicial sobre las superficies preparadas para el esmaltado.

5. Sorprendentemente se ha descubierto que la cobertura de los polímeros a emplear según la presente invención actúan como lubricantes y también con una eliminación defectuosa o incompleta antes del esmaltado no se aprecia ningún efecto perjudicial en la adhesión del esmalte ni en la superficie del esmalte.

10. De esta manera se ofrece la interesante posibilidad de hacer trabajar las prensas libres de grasa evitando así totalmente un ulterior tratamiento. En la práctica no será siempre posible este modo de trabajo ya que es imposible evitar un ensuciamiento por las sustancias que perturbán el esmaltado. Sin embargo es muy ventajoso que también con una eliminación incompleta de la capa protectora se garantice un esmaltado impecable.

15. Los revestimientos según el presente procedimiento tienen una elasticidad y dilatación extraordinariamente grande, de manera que sorprendentemente también bajo deformaciones mecánicas extremas (por ejemplo moldeado por embutición) se garantiza una protección fiable de la superficie. Mediante adición de polímeros con peso molecular bajo se puede lograr, en comparación con los revestimientos de polímeros formadores de película sin mezclar, un efecto protector suficiente con grosores de capa considerablemente inferiores. Otra ventaja de estos aditivos de bajo peso molecular consiste en que después del moldeado de la chapa los revestimientos se pueden retirar consi
- 20.
- 25.
- 30.



derablemente más rápido con agua ya que la velocidad de disolución se aumenta considerablemente por la adición de polímeros de bajo peso molecular.

- El procedimiento de la presente invención no está limitado a procedimientos de esmaltado sino que se puede emplear también en terrenos técnicos similares en los cuales objetos metálicos moldeados se dotan a continuación de una capa protectora donde, por lo demás, para lograr una buena adhesión de las capas protectoras se necesita una base esmeradamente limpiada, en caso dado también una base tratada previamente en una forma especial. Como ya se ha mencionado ofrece el procedimiento ventajas, por ejemplo, también en la preparación de objetos metálicos que después del moldeo se metalizan galvánica o químicamente o se dotan de recubrimientos de material sintético.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como polímeros formadores de película, hidrosolubles, adecuados entran en consideración: el óxido polietilénico; el alcohol polivinílico o bien los acetatos de polivinilo parcialmente saponificados; la polivinilpirrolidona; las poliacrilamidas así como los copolímeros que contienen acrilamida con, por ejemplo, ésteres acrílicos o bien ácidos acrílicos, en caso dado en forma de sus sales; el ácido poliacrílico o bien el ácido polimetacrílico, así como sus copolímeros, en caso dado en forma de sus sales; los derivados de celulosa hidrosolubles, tales como, por ejemplo, la metilcelulosa; la carboximetilcelulosa; la hidroxietilcelulosa; la hidroxipropilcelulosa; los alginatos; las pectinas, etc.; los copolímeros hidrosolubles que han sido formados por reacción de copolímeros
- 20.
- 25.
- 30.



- de anhídrido maleico con, por ejemplo, estireno, isobutileno, etileno, bajo disociación del grupo anhídrido, entre los cuales se entienden las sales, amidas o bien sales amidamónicas; son especialmente adecuados aquellos
5. polímeros que dan una resistencia y elasticidades de película especialmente buena, tales como, por ejemplo, los óxidos polietilénicos, los alcoholes polivinílicos, la carboximetilcelulosa (sal Na), la hidroxietilcelulosa.
- Como polímeros hidrosolubles de bajo peso molecular entran en consideración las siguientes sustancias:
10. el óxido polietilénico o bien el polietilenglicol, los polipropilenglicoles así como los poliviniléteres con pesos moleculares inferiores a 2000, así como los productos de reacción de fenoles o alcoholes con 3 - 30 moles de
15. óxido etilénico.
- Los polímeros hidrosolubles con peso molecular bajo se emplean individualmente o también en mezcla, en cantidades de 1 a 75 %, referido al polímero formador de película.
20. Era sorprendente que con tales mezclas se lograsen revestimientos tan ventajosos, máxime cuando los polímeros correspondientes con un peso molecular de, por ejemplo, 10000 a 50000 no suministran capas protectoras tan elásticas y eficaces como, por ejemplo, las mezclas de formadores de película con peso molecular muy elevado y polímeros en la zona de un peso molecular de por ejemplo 200 a
25. 1000.
- Los revestimientos según la presente invención se pueden aplicar según métodos conocidos, por ejemplo, se
30. pueden los polímeros en forma de sus fusiones aplicar por



ejemplo por pulverización, inmersión, enlucido o en forma de una lámina. Para la aplicación de películas especialmente delgadas se pulveriza preferentemente una solución acuosa o también orgánica sobre la base o la base se sumerge en la solución y el disolvente se evapora. También se puede efectuar una aplicación pulverulenta seguido de sinterización.

5.

A continuación se explica el procedimiento de la presente invención con más detalle a base de ejemplos:

10.

Ejemplo 1

Una chapa laminada en frío de análisis aproximado

C = 0,004 %

Mn = 0,320 %

S = 0,035 %

15.

P = 0,040 %

Si = 0,020 %

Cu = 0,027 %

20.

se desengrasó alcalinamente, se enjuagó en caliente y en frío, se decapó 6' en  $H_2SO_4$  al 9 % a  $75^{\circ}C$ , se niqueló 6' en solución de  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  al 1,2 % a  $70^{\circ}C$  y un pH de 3, se enjuagó y finalmente se neutralizó. A continuación se

25.

recubrió la chapa terminada de tratar previamente por el procedimiento de pulverización con una solución acuosa que contenía un 1 % de alcohol polivinílico y un 1 % de polietilenglicol, peso molecular 400. El alcohol polivinílico empleado tenía un valor K de 70 (valor K según Fikentscher, Zellulose Chem. 13, 1932, pág. 58 y 71). Se efectuó entonces el moldeamiento de la chapa recubierta con ayuda de una herramienta libre de grasa. El efecto lubricante de la capa de polímero al estirar la chapa era

30.



muy bueno. Tampoco después de un largo empleo de la prensa libre de grasa se pudo observar un efecto perjudicial sobre las herramientas.

El proceso de esmaltado en blanco directo de las chapas moldeadas se efectuó con un esmalte blanco de B-Ti de la composición siguiente:

- 39 % de SiO<sub>2</sub>
- 0,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 21 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 15 % de óxido alcalino
- 2 % de fluor
- 19 % de TiO<sub>2</sub>
- 0,5 % de Mg
- 3 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

sin retirar previamente la capa de polímero. El esmalte mostraba después de la cocción usual a 820° una adhesión del esmalte y superficie del esmalte muy buenas.

Ejemplo 2

Una chapa de acero del análisis arriba mencionado se desengrasó previamente en forma alcalina, se desengrasó finalmente en forma electrolítica, se enjuagó, se decapó electrolíticamente en una solución de 150 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O/l y 5 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado/l con una intensidad de corriente de 10 A/dm<sup>2</sup> durante 1', se enjuagó y finalmente se niqueló en una solución de

- 80 g de NiSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O/l
- 10 g de NH<sub>4</sub>Cl/l
- 20 g de MgSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O/l
- 5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/l

con intensidades de corriente de 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 1'.



- Después de un enjuague previo se recubrió la chapa por inmersión en una solución que contenía un 1 % de carboximetilcelulosa (como sal Na, viscosidad de la solución 300 centipoise) y un 0,5 % de polietilenglicol, peso molecular 400, y una vez realizado el secado se sometió en las fábricas de esmaltación a la deformación usual en una prensa hidráulica. Después del prensado se retiró la capa protectora mediante pulverización con H<sub>2</sub>O, la pieza se secó y a continuación se esmaltó en blanco directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte eran excelentes.
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

- Una chapa fina laminada en frío, del análisis arriba indicado se trató previamente en la forma descrita en el ejemplo 1, pero se niqueló sin embargo según el procedimiento de reducción con hipofosfito sódico como agente de reducción durante 3' a 30°C. La chapa previamente tratada se recubrió con un pincel con una solución acuosa que contenía un 1 % de alcohol polivinílico y 0,5 % de un producto de reacción de 1 mol de nonilfenol con 12 moles de óxido etilénico. Después de secar la capa aplicada se prensó la chapa en la fábrica de esmaltados a una placa de cobertura para un horno eléctrico usual en el mercado. A continuación se retiró la capa de polímero mediante pulverización con agua. A continuación se esmaltó en blanco directamente la chapa moldeada con un esmalte blanco de B-Ti de la composición arriba indicada. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte fueron excelentes.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Ejemplo 4

Una chapa de acero del análisis de arriba se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa previamente tratada se recubrió por pulverización con una solución acuosa que contenía un 1 % de óxido polietilénico y un 0,6 % de un producto de reacción de 1 mol de butanol y 10 moles de óxido etilénico, y una vez efectuado el secado se sometió en la fábrica de esmaltes a la deformación usual. Seguidamente se retiró la capa de polímero mediante inmersión de la chapa moldeada en un baño de agua caliente. El esmaltado a continuación con un esmalte blanco de B-Ti dió, con respecto a la adhesión y superficie del esmalte, unos resultados excelentes. (La viscosidad de la solución de óxido polietilénico al 1 % era de unos 100 centipoises).

Ejemplo 5

Una chapa fina del análisis arriba indicado se trató previamente en la forma descrita en el ejemplo 1 y se recubrió por pulverización con una solución acuosa que contenía un 2 % de alcohol polivinílico y un 1,2 % de polietilenglicol, peso molecular 600. Terminado el secado se sometió la chapa recubierta a una deformación usual en la fábrica de esmaltes. A continuación se retiró la capa de polímero mediante cepillado bajo agua corriente. Se realizó un esmaltado en blanco directo con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como la superficie de esmalte eran excelentes (el alcohol polivinílico empleado tenía el mismo peso molecular como en el ejemplo 1).



Ejemplo 6

- Tres chapas finas con la denominación A, B y C del análisis arriba indicado se trataron previamente en la forma descrita en el ejemplo 1. La chapa A se moldeó en la fábrica de esmaltes a una placa de cobertura de un horno eléctrico. A continuación se esmaltó directamente la chapa moldeada con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte eran muy malas. La chapa B se moldeó y a continuación se pulverizó con agua. El esmaltado directo con el esmalte de B-Ti de la composición de arriba dió, con respecto a la adhesión y la superficie del esmalte, malos resultados. La chapa C se recubrió por pulverización, después del tratamiento previo, con una solución acuosa que contenía un 1 % de alcohol polivinílico y un 1 % de polietilenglicol, peso molecular 400, y después se moldeó como las chapas A y B. A continuación se retiró la capa de polímero por pulverización con agua. A continuación se esmaltó directamente la chapa moldeada con el esmalte de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte eran excelente, contrario al de las chapas A y B. (El alcohol polivinílico empleado tenía un valor K de 50).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 7

- Una chapa de acero del análisis de arriba se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa previamente tratada se recubrió por pulverización con una solución acuosa al 1 % de óxido polietilénico y a continuación se sometió, sin un secado previo a una deformación usual en la fábrica de esmaltes. La capa de óxido polietilénico se
- 25.
- 30.



- 13 - 386166

retiró entonces por inmersión de la chapa moldeada en un baño de agua caliente. El esmaltado a continuación con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba dió, con respecto a la adhesión y la superficie del esmalte, excelentes resultados. (La viscosidad de la solución de óxido polietilénico al 1 % fué de unos 100 centipoises).

5.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi 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 dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo las fechas y números siguientes: 4 de diciembre de 1969, nº P 19 60 817.4, y 7 de marzo de 1970, nº P 20 10 888.7, acogándose 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL PRETRATAMIENTO DE MATERIALES METALICOS MOLDEABLES; caracterizados por lo siguiente:

10.

15.

20.

1ª.- Procedimiento para el pretratamiento de materiales metálicos moldeables, caracterizado, porque comprende el tratamiento de la superficie de dichos materiales y su cobertura con una capa, eliminables, de un polímero orgánico hidrosoluble, formador de película, que, en caso dado, contiene polímeros hidrosolubles de pesos moleculares de hasta 2.000, seguido de moldeo y dotación de una capa protectora de firme adhesión.

25.

30.





5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros orgánicos formadores de película se eligen de entre el óxido de polietileno, el alcohol polivinílico, la carboximetilcelulosa y la hidroxietilcelulosa.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los polímeros hidrosolubles de peso molecular de hasta 2.000 se agregan a los polímeros formadores de película en cantidad comprendida entre el 1 y el 75 % en peso.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos polímeros hidrosolubles de peso molecular de hasta 2.000 se eligen de entre óxido polietilénico, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliviniléter y productos de reacción de fenoles o alcoholes con óxido de etileno.

20. 5ª.- Procedimiento para el pretratamiento de materiales metálicos moldeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

11 FEB. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
D.º.º. Firmado: F. Hernández Ruiz