

386878



386878

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 732-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre:

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
CLAS. 623
SUBCLASE d

PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIALES METALICOS.

=====

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

=====

El esmaltado en blanco directo de chapas de acero se ha convertido en los últimos años en un procedimiento de producción seguro. Mediante racionalización del desarrollo de la fabricación e introducción de métodos programados continuos, se ha logrado una calidad constante de los

5.

5. productos esmaltados junto con una disminución de los costes de la esmaltación. Otre simplificación del desarrollo de los trabajos en la planta de esmaltado se debe a que la banda empleada para la fabricación de las piezas en bruto es tratada ya previamente en las acerías para su esmaltado en una sola capa, es decir, que por ejemplo, ya ha sido sometida a un proceso de decapado con un ulterior niquelado. La base de adhesión, así lograda, para el esmaltado en blanco en una sola capa se ha de proteger naturalmente antes del conformado de manera que no se presenten daños en la capa aplicada. Esta protección se logra por los procedimientos de tratamientos de bandas ya conocidos mediante una capa de cinc aplicada electrolíticamente (Patente belga 557.963 y patente francesa 1.187.958).
- 10.
- 15.

El inconveniente de una capa protectora metálica de estas consiste en el complicado tratamiento ulterior que obliga a las plantas de esmaltado e instalar una instalación compuesta de varias etapas (desengrasado, enjuagado y eliminación por decapado con ácido de la capa protectora, por ejemplo, ácido clorhídrico, enjuagado y neutralización).

- 20.
- 25.
- En igual forma, es más racional someter los materiales metálicos, que por estirado, prensado o cualquier otro proceso de no maquinado, se llevan a la forma deseada y después se dotan a continuación de una capa metálica de firme adhesión, inmediatamente después de su obtención a un desengrasado y decapado y luego recubrirlos con un revestimiento superficial



protector que, sin embargo, sea fácil de eliminar.

- También los revestimientos de metal, que se precipitan galvánicamente o por vía química, ó bien las lacas de coque, lacas de inmersión y otros recubrimientos de material sintético, exigen una base lo más limpia posible para garantizar una protección superficial duradera. El problema de suministrar a los elaboradores de los metales un material de partida, o ser posible directamente utilizable para el ulterior recubrimiento, no está por lo tanto limitado a la industria de los esmaltados.

- Las ventajas son múltiples; además de un ahorro en material por eliminación de la desoxidación adicional o bien eliminación de otras capas de corrosión resulta más económico efectuar el decapado y la elaboración de las aguas residuales, que esto implica, en una instalación grande.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para el tratamiento previo de materiales metálicos que, después de un tratamiento de la superficie y recubrimiento con una capa eliminable, con conformados y se dotan de una capa de protección firmemente adherida, que se caracteriza porque como recubrimiento eliminable se emplea un polifosfato hidrosoluble.

- Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención, se emplea en las plantas de esmaltado y es especialmente racional en los esmaltados de una sola capa, para lo cual se precisen superficies metálicas especialmente pretratadas.



Las chapas de acero a conformar se desengrasen, ventajosamente directamente después de su fabricación, se decapen y se doten de una capa de níquel. El tratamiento de la superficie se efectúa según procedimientos en sí conocidos, bien en forma puramente química, totalmente electrolítica o mediante una combinación de etapas químicas y electrolíticas. Por ejemplo, se puede limpiar previamente una chapa desengrasada electrolíticamente, decapada electrolíticamente y níquelada electrolíticamente mediante anteconexión de un desengrasado basto alcalino.

- La secuencia de las etapas de tratamiento previo serie en el presente caso como sigue:
- Desengrasado basto alcalino.
 - Desengrasado fino electrolítico
 - Enjuague
 - Decapado electrolítico
 - Enjuague
 - Níquelado electrolítico
 - Enjuague
 - Secado

La ventaja del pretretamiento electrolítico, en comparación con el método puramente químico, consiste en el acortamiento del tiempo total de residencia en un 65 %. A continuación se aplica entonces el polifosfato hidrosoluble, por ejemplo, por el proceso de inmersión o de pulverización. Todo el tratamiento se puede efectuar, inclusive con la fabricación de la chapa, en una forma continua. Ventajosamente, el



- desengrasado, el decapado y el niquelado se efectúen electrolíticamente. La chepa provista de la capa de cobertura se puede entonces conformar por laminación, prensado, estirado o cualquier otro método de no maquinado. Después del conformado, se puede retirar la capa de cobertura, antes de proceder al esmaltado, o bien retirar por lavado con agua, sin que se presente un daño perjudicial de las superficies preparadas para el esmaltado.
- 5.
10. Soprendentemente, se ha comprobado que la cobertura de los polifosfatos se emplear según la presente invención actúan durante la conformación como lubricantes, si se adicionan adyuvantes orgánicos y tampoco se ha podido observar una influencia desventajosa en la adhesión del esmalte o en la superficie del esmalte, al no retirar la cobertura, o hacerlo solo en forma insuficiente, antes del esmaltado.
- 15.
- De esta manera, se da la interesante posibilidad de que las prensas trabajen libres de grasa y evitar así totalmente un tratamiento ulterior. En la práctica no siempre será posible este modo de trabajo, ya que es imposible evitar un ensuciamiento por las sustancias perturbadoras del esmaltado.
- 20.
- De todas maneras es muy interesante que también sin retirar en forma completa la capa protectora se garantice un esmaltado impecable.
- 25.
- El procedimiento de la presente invención no esté limitado al proceso de esmaltación sino que también se puede emplear en terrenos técnicos similares,



5. en los cuales objetos metálicos conformados se dotan a continuación con una capa protectora siendo por lo demás necesario, para una buena adhesión de la capa protectora, una base esmeradamente limpiada, en caso deo también una base especialmente pretratada. Como ya se ha mencionado, el procedimiento ofrece ventajas, por ejemplo, en la fabricación de objetos metálicos que, después del conformado, se metalizan galvánica o químicamente o se dotan de un revestimiento de material sintético.

10.

Los polifosfatos que entren en consideración para el procedimiento de la presente invención son sales de ácidos polifosfóricos con la fórmula general $\text{HO} \left[\text{HOPO}_2 \right]_n \text{H}$, debiendo n ser superior a 10, preferentemente superior a 100. El hidrógeno está sustituido por cationes monovalentes, tales como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ o bien iones amonio sustituidos, empleándose polifosfatos con una sola clase de iones, pero también con iones diferentes. Por razones de solubilidad en medios polares, preferentemente acuosos, se emplean, en el caso de ácidos polifosfóricos de alto peso molecular, preferentemente sales mixtas, tales como, por ejemplo, sales de Na/K .

15.

20.

Las soluciones de polifosfato empleadas para la obtención de las capas protectoras de la presente invención se obtienen según procedimientos en sí conocidos. Normalmente, se parte de polifosfatos con sales de Kuroll, sales de Madrell o sales de Graham y en caso de no haber suficiente solubilidad en agua se intercambia una parte de los cationes por cationes de otra

25.



clase. Se puede, por ejemplo, suspender en agua el K-Kuroolato $\left[\overline{\text{K}} \text{PO}_3 \right]_n$ insoluble en agua y disolver mediante adición de 0,5 - 6 partes de un fosfato sódico, tal como por ejemplo un polifosfato sódico $\left[\overline{\text{Na}} \text{PO}_3 \right]_n$ o de los fosfatos $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NaPO}_3)_3$ (Na-trimetafosfato), $(\text{NaPO}_3)_6$ (Na-hexametafosfato) o también Na_3PO_4 y otros.

10. Además es posible dispersar el polifosfato potásico en agua e intercambiar, con intercambiadores de iones que contienen iones sodio, una parte de los iones potásico por iones sodio, obteniéndose así Na/K-polifosfato soluble.

15. Naturalmente, es posible reaccionar numerosas otras sales de cationes monovalentes con polifosfatos de la composición $\left[\overline{\text{K}} \text{PO}_3 \right]_n$ ó bien $\left[\overline{\text{Na}} \text{PO}_3 \right]_n$, pudiendo las moléculas de polímero seguir aún siendo insolubles después de intercambiar una parte de los cationes por cationes extraños, lo que en la mayoría de los casos se debe a la presencia de iones extraños en la solución sobrenadante. Mediante decantación y adición de agua libre de sal se presenta entonces por lo general la solución. Para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear las soluciones pobres o libres de sales extrañas que, por lo general, muestran una viscosidad más elevada y también las soluciones de polifosfato que contienen sales extrañas.

20. Sorprendentemente, también es posible, mediante adición de sustancias orgánicas con pesos moleculares alto o bien bajos, influenciar las propiedades de



las capas protectoras de polifosfato. La edición de polímeros hidrosolubles, con pesos moleculares medios hasta bajos, puede ejercer un efecto reblandecedor que hacen que los revestimientos sean dúctiles, elásticos, y lisos, así como provocar en el conformado de la chapa un efecto lubricante. Mediante la edición de sustancias de bajo peso molecular es, posible por ejemplo, aumentar la velocidad de disolución de los revestimientos protectores al eliminar los mismos antes del esmaltado.

- 5.
10. Como sustancias que preferentemente influyen las propiedades físicas de las capas protectoras, tales como resistencia, elasticidad, capacidad de fluidez etc. sean mencionadas como ejemplo: el óxido polietilénico o bien el poliglicoléter, el polipropilenglicol, el alcohol polivinílico, el poliviniléter, la polivinilpirrolidone, las poliaceilamidas, los poliacrilatos, los copolímeros de anhídrido de ácido maléico modificados con, por ejemplo, estireno, isobutileno, etc. los poliésteres hidrosolubles, así como las mezclas de tales polímeros hidrosolubles, así como los correspondientes copolímeros. Según el peso molecular de los polímeros orgánicos añadidos, las películas se vuelven más dúctiles y blandas (pesos moleculares bajos de los editivos polímeros) o bien las propiedades de las capas protectoras se dirigen hacia las propiedades de las películas del polímero orgánico (pesos moleculares altos de los editivos polímeros).
- 15.
- 20.
- 25.



- Les sustancias que, si bien influyen en las propiedades de las capas protectoras, principalmente influyen sin embargo en la redisolución de las mismas, son principalmente aquellas que tienen un efecto tensioactivo, tales como los emulsionadores no iónicos, aniónicos o catiónicos. De este grupo de sustancias se mencionan como ejemplo: el poliglicoléter, los productos de reacción de fenoles o bien alcoholes con óxido etilénico, las sales de ácidos grasos, ésteres de sorbitan, los sulfonatos, tales como, por ejemplo, los alquil-bencensulfonatos, los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes grasos de cadena larga, etc. La velocidad de solución se aumenta naturalmente también mediante la adición de oligómeros o bien polímeros con pesos moleculares bajos. Los aditivos de sustancias orgánicas, referido al polifosfato, pueden asumir, en principio, proporciones arbitrarias. Al agregar polímeros orgánicos, o bien plastificantes, los efectos deseados se logran, por lo general, con cantidades entre un 1 y un 75 %, mientras los emulsionadores en parte ya actúan en cantidades muy reducidas, es decir, en márgenes de concentración entre un 0,01 y un 10 %, referido al polifosfato. Naturalmente, también es posible emplear simultáneamente polímeros orgánicos y compuestos del tipo emulsionador. Los polifosfatos y los aditivos orgánicos se pueden aplicar por separado pudiéndose presentar una mezcla por difusión en las capas de solución aplicadas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Ventajosamente, sin embargo, se mezclan antes las soluciones de los polifosfatos a aplicar y los editivos orgánicos. Al emplear mezclas de polifosfatos y sustancias orgánicas se pueden adicionar también cantidades reducidas de agentes protectores contra el envejecimiento o bien estabilizadores para las sustancias orgánicas.

Los revestimientos con las sustancias a emplear según la presente invención se pueden aplicar según métodos en si conocidos, por ejemplo, por pulverización, inmersión, aplicación a brocha, etc. Para la aplicación de películas especialmente delgadas se pulverize preferentemente una solución acuosa o, en caso dado, orgánica, sobre la base y se evapore el disolvente.

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

EJEMPLO 1
=====

Una chapa laminada en frio con el siguiente análisis aproximado:

- 20. C = 0,004 %
- Mn = 0,320 %
- S = 0,035 %
- P = 0,040 %
- Si = 0,020 %
- 25. Cu = 0,027 %



se desengrasó en forma alcalina, se enjugó en caliente y en frío, se decapó durante 6 minutos en H_2SO_4 al 9 % a 75° , se enjugó, se níqueló durante 6 minutos en una solución al 1,2 % de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ a $70^\circ C$ y un pH de 3, se enjugó y finalmente se neutralizó, A continuación se recubrió la chapa, terminada de pretratar, con una solución acuosa al 0,35 % de polifosfato K_2Na por el procedimiento de pulverización. Se efectuó entonces el conformado de la chapa recubierta con ayuda de una herramienta libre de grasa y finalmente se esmaltó directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la siguiente composición:

- 15.
- | | | |
|-----|------------------|------------|
| 38 | % SiO_2 | |
| 0,5 | % Al_2O_3 | |
| 21 | % B_2O_3 | |
| 15 | % Oxido alcalino | |
| 2 | % Fluor | |
| 19 | % TiO_2 | |
| 0,5 | % MgO | |
| 20. | 3 | % P_2O_5 |

sin retirar previamente la capa de polifosfato. El esmaltado muestra, después de la cocción usual a $820^\circ C$, una adhesión y una apariencia superficial muy buenas.

25. La solución de polifosfato se obtuvo por reacción de $(KPO_3)_n$ con $NaCl$, en una proporción molar

386878

- 12 -

29



de 1:3, mezclando una suspensión de $(\text{NPO}_3)_n$ en agua con NaCl (1:3), separando, después de agitar durante 1 hora, el precipitado hinchado y disolviéndole en agua pura.

5. El peso molecular del polifosfato se expresa en términos de su viscosidad $\frac{\ln \eta/r}{c}$, en donde c = concentración en g/100 cc de disolvente.

$$\frac{\ln \eta/r}{c} = 30, \text{ determinación en agua a } 25^\circ$$

con un pH de 7, conc. 0,05 %

10.

en presencia de un 0,1 % de

NaCl $\eta = 0,98 \text{ din/cm}^2$. El

polifosfato contiene un 7,5 % de potasio y un 13,1 % de sodio.

15.

EJEMPLO 2
=====

Una chapa de acero con el análisis arriba indicado, se desengrasó previamente en forma alcalina, se desengrasó en forma electrolítica, se enjugó, se decapó electrolíticamente en una solución de 150 g de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/1$ y 5 cc de H_2SO_4 conc./1, con una densidad de corriente de 10 A/dm^2 , durante 1 minuto, se enjugó y finalmente se niqueló en una solución de:

20.

80 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/1$

10 g $\text{NH}_4\text{Cl}/1$

25.

20 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/1$

5 g $\text{H}_3\text{BO}_3/1$



con densidades de corriente de 0,5 A/dm² durante 1 minuto.

- 5. Después de un enjuagado previo se recubrió la chapa, por inmersión, con una solución acuosa el 0,35 % de polifosfato K-Na y efectuado el secado, se sometió al conformado usual en las plantas de esmaltado en una prensa hidráulica. Después del conformado se retiró la capa protectora mediante pulverización con H₂O, la pieza se secó y a continuación se esmaltó en
- 10. blanco directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la composición antes indicada. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte eran excelentes. Se empleó la misma solución de fosfato que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3

=====

- 15. Una chapa de acero, del análisis arriba indicado, se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa previamente tratada se recubrió a brocha con una solución acuosa el 2 % de polifosfato K-Na que contiene un 6 % de hexametáfosfato K-Na como sal extraña.
- 20. Después del secado de la capa aplicada, la chapa se sometió al conformado usual en las plantas de esmaltado. A continuación, se retiró la capa de polifosfato mediante pulverización con agua. A continuación se esmaltó en blanco directamente la chapa moldeada con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adherencia como también la superficie del esmalte eran excelentes. La solución de polifosfato se obtuvo
- 25.



agitando $[KPO_3]_n$ con $(NaPO_3)_6$ (1:3) en agua. Viscosidad $\frac{\ln \eta / r}{c} = 9,1$.

EJEMPLO 4

5. Una chapa de acero, del análisis de arriba, se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa tratada previamente se recubrió por pulverización con una solución acuosa al 2 % de polifosfato K-Na que contenía un 5 % de polietilenglicol (peso molecular 1000) como plastificante. Después de secar la capa aplicada, la
10. chapa se sometió en la planta de esmaltado a una fuerte conformación. A continuación, se retiró el revestimiento de polímero mediante cepillado bajo agua corriente.

15. A continuación, se esmaltó directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adherencia como también la superficie del esmalte eran excelentes. Se empleó la misma solución de polifosfato K-Na que en el ejemplo 3.

20.

EJEMPLO 5

Una chapa de acero, del análisis arriba indicado, se trató previamente como en el ejemplo 2. La chapa previamente tratada se recubrió por pulverización con una solución acuosa al 2 % de polifosfato K-Na que contenía un 6 % de hexametáfosfato K-Na como sal



29 DIC. 1970

5. extraña y un 8 % de poliviniléter (peso molecular 1500) como plastificante. Después de secar la capa aplicada la chapa se sometió en la planta de esmaltado a una fuerte conformación. A continuación, se retiró la capa de polifosfato por pulverización con agua. El esmaltado blanco directo con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba, suministró, con respecto a adherencia y superficie del esmalte, unos resultados excelentes. La solución de polifosfato correspondía a la solución empleada en el ejemplo 3.

EJEMPLO 6

15. Una chapa de acero, del análisis arriba mencionado, se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa previamente tratada se recubrió, con ayuda de dos cilindros de goma, con una solución acuosa al 2 % de polifosfato K₂Na que contenía un 0,8 % de oxetenosulfonato de ácido oleico. Después de secar la capa aplicada, se prensó la chapa en la planta de esmaltado para formar una placa de cobertura de un horno eléctrico usual en el mercado. A continuación se retiró la capa de polímero mediante pulverización con agua. Se pudo observar que este revestimiento se retira con especial facilidad por lavado.

20. A continuación se efectuó el esmaltado
25. en blanco directo con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como también la superficie del esmalte eran excelentes.

386878



- 16 -

EJEMPLO 7

=====

5. Tres chapas finas con la denominación A, B y C, del análisis arriba indicado, se trataron previamente en la forma descrita en el ejemplo 2. La chapa A se conformó sin capa protectora de polímero en la planta de esmaltación a una placa de cobertura para un horno eléctrico. La chapa moldeada A se esmaltó en blanco directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adherencia como la superficie del esmalte eran muy malas.

10.

Le chapa B se conformó como la chapa A, a continuación se pulverizó, sin embargo, con agua.

15.

El esmaltado directo con el esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba, dió, con respecto a adherencia y superficie del esmalte, unos resultados malos.

20.

Le chapa C se recubrió por pulverización, antes de la conformación, con una solución al 2 % de polifosfato K-Na (véase ejemplo 3) que contenía un 1,5 % de nonilfenolpoliglicoléter. Después de secar la capa de polímero, se conformó la chapa C al igual que las chapas A y B. A continuación, se retiró la capa de polifosfato pulverizando con agua. A continuación, se esmaltó directamente la chapa conformada C con el esmalte de B-Ti de la composición de arriba. Tanto la adhesión como la superficie del esmalte eran, contrario a las chapas A y B, excelentes.

25.



EJEMPLO 8

=====

5. Una chapa de acero, del análisis arriba indicado, se trató previamente como en el ejemplo 1. La chapa tratada previamente se recubrió por pulverización con una solución acuosa al 2 % de polifosfato K-Na que contiene un 5 % de polietilenglicol (peso molecular 1000) con plastificante. Sin secado previo de la capa aplicada, se sometió la chapa en la planta de esmaltado a una fuerte conformación. A continuación
10. se retiró el revestimiento de polímero mediante cepillado bajo agua corriente. Seguidamente se esmaltó directamente con un esmalte blanco de B-Ti de la composición de arriba, Tanto la adherencia como también la superficie del esmalte eran excelentes. Se empleó la
15. misma solución de polifosfato K-Na que en el ejemplo 3.

N O T A

20. 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
25. corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 65 586.8 de 30 de diciembre de 1.969

386878

29



- 18 -

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 DE MATERIALES METÁLICOS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para el tratamiento de materiales metálicos, que, después de un tratamiento de la superficie y recubrimiento con una capa eliminable, se conforman y se dotan de una capa de protección de firma adhesión, caracterizado porque como recubrimiento eliminable se aplica un polifosfato hidrosoluble.

15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean sales de sodio, potasio, litio, amonio y/o amonio sustituido de polifosfatos de fórmula general $HO/HOPO_{2n}H$, en la que n significa un número de 10 como mínimo, preferentemente mayor de 100,

20. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean sales mixtas de sodio-potasio de los polifosfatos.

25. 4ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a los polifosfatos se agregan polímeros hidrosolubles con efecto plastificante.

386878



- 19 -

29 DIC 1970

5ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a los polifosfatos se agregan polímeros hidrosolubles con propiedades formadoras de película.

5. 6ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a los polifosfatos se agregan emulsionantes.

10. 7ª - Procedimiento para el tratamiento de materiales metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 29 DIC. 1970

FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

H.