



387039

SECCION TECNICA
NACIONALIDAD C
CLASE C 23
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
AMCHEM PRODUCTS, INC., de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en Brookside
Avenue, Ambler, Pennsylvania, USA; por:
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA APLICAR PIN-
TURA POR DEPOSICION ELECTROFORETICA SOBRE
SUPERFICIES FERROSAS".

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado
para aplicar pintura por deposición electroforética sobre su-
perficies férreas. Concierno más especialmente a la formación
de películas de pintura de color claro depositadas electroforé-
ticamente y exentas de defectos sobre superficies de metal fé-
rreo recubiertas con fosfato.

En los últimos años, la utilización de técnicas de
deposición electroforética para aplicar pintura sobre superfi-
cies metálicas se ha extendido ampliamente, dado que éstas ofre-
cen muchas ventajas. Así, por ejemplo, el grueso de la película
de pintura aplicada a la superficie por deposición electroforé-
tica puede ser controlado estrechamente, incluso en las esquinas

387039



y bordes afilados. Se pueden evitar derretimientos, combaduras, burbujas o desgarramientos en la película de pintura por la deposición electroforética, la cual también hace posible pintar rebajos o cavidades en superficies que de otro modo serían de difícil acceso. La eficacia de la deposición electroforética es elevada, dado que se puede utilizar a fin de cuentas casi 100% de la pintura. Comparado con otras técnicas de pintado, la deposición electroforética presenta riesgos relativamente pequeños por incendio y vapores tóxicos. Además, la película de pintura depositada en húmedo producida electroforéticamente es solo ligeramente pegajosa, lo cual facilita la subsiguiente manipulación de los artículos pintados. Consiguientemente, la deposición electroforética de pintura es particularmente apropiada para utilizarse en instalaciones automatizadas.

Por otro lado, la deposición electroforética de pintura sobre superficies metálicas adolece también de ciertas desventajas. Una de estas consiste en que la resistencia a la corrosión de las superficies de metal férreo pintadas electroforéticamente no siempre es satisfactoria, incluso cuando la superficie ha sido preparada previamente formando sobre ella un recubrimiento de fosfato resistente a la corrosión convencional, que está proyectado para mejorar tanto la resistencia a la corrosión de la superficie como la adherencia a ella de la película de pintura. Sin embargo, modificaciones tales como la inclusión de al menos 0,1 g/litro de ión fluoruro en las soluciones de recubrimiento con fosfato de zinc convencionales utilizadas pueden conducir a una mejora en la resistencia a la corrosión después de deposición electroforética de pintura sobre una superficie de

387039



hierro o de acero, especialmente si el recubrimiento de fosfato es lavado con una solución acuosa que contiene cromo hexavalente antes de la operación de pintado. Además, se han desarrollado formulaciones mejoradas de pintura electroforética que forman películas con mayor resistencia a la corrosión y mayor adherencia de la pintura. Al utilizar estas nuevas pinturas electroforéticas parece que se puede ganar poco, bien sea en la resistencia a la corrosión bien sea en la adherencia de la pintura, con modificaciones en el tipo convencional de la solución de recubrimiento de fosfato.

No obstante, existe otro problema bastante diferente y grave que aparece en la deposición electroforética de pinturas de color claro. Existe una tendencia a que cualesquiera pinturas blancas o de otro color claro depositadas electroforéticamente sobre una superficie de hierro o de acero se hagan de color terroso, blanquizco o incluso amarillento; y esta coloración indeseable puede cubrir uniformemente toda la superficie pintada, o puede aparecer sólo en determinadas zonas. La superficie moteada obtenida en el último caso es particularmente desagradable a la vista, dado que contiene manchas de un color terroso, blanquizco o amarillento. Este problema de descoloración uniforme o irregular aparece incluso cuando se utilizan las pinturas electroforéticas mejoradas que superan los problemas de resistencia a la corrosión y de adherencia de la pintura. También aparece un problema relacionado con esto cuando una pintura blanca o de otro color claro es aplicada por deposición electroforética sobre una superficie de metal férreo que está contaminada con los llamados "tiznones", tales como por ejemplo aceite, grasa y/o materiales

387039



carbonosos. Cualesquiera de dichos "tiznones" tienden a emigrar hacia la superficie de la película de pintura según se forma esta, provocando defectos que son muy observables en una película de pintura de color claro. Aunque naturalmente la superficie será limpiada con casi completa certidumbre antes de aplicar la pintura sobre ella, los tiznones se adhieren tenazmente a la superficie metálica y frecuentemente escapan su eliminación. Desde luego, incluso pueden escapar a ser detectados, dado que a simple vista una superficie puede aparecer limpia a pesar de continuar la presencia de algunos tiznones. Así, si se pretende producir una película de pintura de color claro exenta de defectos de modo electroforético sobre metal férreo, su superficie debe ser sometida en primer lugar a una limpieza maximamente rigurosa, lo cual es a la vez largo y costoso.

No se necesita poner énfasis en el hecho de que los problemas causados por la decoloración de la pintura y/o por los defectos provocados por los tiznones no son exclusivamente de índole estética. Pueden afectar también desfavorablemente al albedo, es decir a la reflectividad a la luz de la película de pintura, que en el caso de ciertos artículos pintados de blanco (por ejemplo accesorios de iluminación) puede hacerlos inapropiados para su finalidad pretendida. Allí donde se requiere que el albedo de la película de pintura satisfaga unas ciertas normas patrón, el método electroforético de pintado algunas veces no puede ser utilizado de modo satisfactorio por esta razón.

Se han efectuado intentos para superar estos problemas de decoloración de la pintura y/o de los defectos causados por tiznones. Por ejemplo, se ha sugerido que la decoloración de

387039



una película de pintura de color blanco o de otro color claro depositada electroforéticamente sobre superficies férrreas podría ser evitada formando previamente sobre esta, preferiblemente por electroforé-sis, un recubrimiento inferior eléctricamente conductor, formado a partir de una pintura diluible con agua que contiene un pigmento conductor de la electricidad, tal como negro de humo o negro de lámpara, y una resina dispersable con agua, tal como resinas fenólica/alcídicas o resinas melamino/alcídicas. Entonces, la pintura electroforética de color blanco o de otro color claro puede ser aplicada de modo seguro sobre este recubrimiento inferior; no obstante, aunque este procedimiento puede superar los problemas de descoloración de la pintura y/o de los defectos provocados por tizrones, acrecienta grandemente el costo de la operación de pintado, dado que los materiales adicionales utilizados para formar el recubrimiento inferior son costosos, y se necesitan equipos y controles adicionales para aplicar el recubrimiento inferior por electroforé-sis.

Se ha encontrado ahora que el problema de descoloración de películas de pintura de color claro depositadas electroforéticamente sobre superficies férrreas puede ser superado de una manera económica "cobreado" la superficie antes de depositar electroforéticamente la pintura. Se ha encontrado también que la misma técnica hace mínimo el efecto formador de defectos de tizrones que han quedado inadvertidamente sobre la superficie antes de deposición electroforética, con el resultado de que se pueden obtener usualmente resultados satisfactorios sin una limpieza excepcionalmente rigurosa. En este punto, se habrá de hacer observar que estos problemas de descoloración de la pintura y/o

387039



de formación de defectos debidos a tiznones no aparecen cuando la pintura electroforética es de un color oscuro (por ejemplo, negro etc.) o de un color brillante (por ejemplo rojo, etc.), sinó solamente con matices pastel y matices claros similares
5 (tales como por ejemplo de marfil, de cáscara de huevo, blanco de ostra y crema) y, desde luego, sobre todo con el blanco, en donde el problema es máximamente grave. Dado que la técnica de este invento soluciona el problema de la irregularidad del color dondequiera que este aparezca, el término "pintura de color
10 claro" tal como se utiliza aquí se refiere a pinturas blancas y a todas las otras pinturas de color pálido con las cuales aparecen los problemas de descoloración de la pintura y/o de formación de defectos debidos a tiznones.

De acuerdo con el presente invento se crea por lo tanto, en un procedimiento de aplicar pintura de color claro por
15 técnicas de deposición electroforética sobre la superficie de un substrato formado esencialmente por metal férreo, la operación preliminar de someter la superficie a tratamiento con una solución que contiene entre 0,5 y 10 partes por millón de cobre en
20 cualquier forma soluble para eliminar las irregularidades de color en la pintura subsiguientemente depositada.

El tratamiento de la superficie férrea con una solución que contiene cobre (la cual puramente por razones de conveniencia puede ser llamada solución de "cobreado") antes de la
25 deposición subsiguiente de pintura electroforética se puede llevar a cabo de modo fácil y económico, tal como se explicará de modo más detallado en lo que sigue, y tiene resultados máximamente beneficiosos. Se encontrará que las superficies férreas

387039



que son tratadas de esta manera y pintadas subsiguientemente por deposición electroforética de pintura blanca o de otro color claro están exentas de irregularidades de color tales como borrones terrosos, blancuzcos o amarillentos; y también están
5 libres de la clase de defectos provocados por depósitos de tiz-
nonas, a condición de que la superficie esté razonablemente lim-
pia, aunque no lo esté de modo excepcional. Con el procedimiento
del presente invento se pueden eliminar los problemas anterior-
mente asociados con películas de pintura blanca o de otro color
10 claro depositadas electroforéticamente, o al menos se pueden ali-
viar en gran manera. Así, utilizando el procedimiento de este
invento, es posible producir artículos que llevan una película
depositada electroforéticamente de pintura blanca (o de otro co-
lor claro) con un albedo mejorado. Tal como se ha indicado, el
15 procedimiento del invento proporciona un modo eficaz de combatir
los problemas antes descritos sin acrecentar apreciablemente el
costo de los procesos de pintado; y además, tal como se descri-
birá subsiguientemente, puede ser integrado con facilidad en
sistemas convencionales de tratamiento previo de superficies
20 utilizados sobre la superficie férrea antes de que ésta sea pin-
tada.

Aunque este invento no está limitado de ningún modo por cualesquiera consideraciones teóricas, se cree que la efica-
cia del procedimiento de cobreado para superar los problemas an-
25 tedichos puede ser explicada al menos parcialmente del siguien-
te modo: En la deposición electroforética de pintura, la super-
ficie metálica que ha de ser pintada es normalmente el ánodo y
el recipiente metálico que contiene la pintura es normalmente

387039



el cátodo. Durante la operación de pintado, el ánodo es sumergido en el baño de pintura y se aplica un voltaje entre los electrodos, haciendo que fluya una corriente eléctrica a través del baño de pintura, arrastrada por las partículas de pintura que emigran hacia el ánodo. La superficie exterior de la película de pintura consiste en las partículas de pintura que fueron depositadas primeramente sobre la superficie; en otras palabras, las partículas de pintura primeramente depositadas son "desalojadas" de la superficie que está siendo pintada por partículas de pintura subsiguientemente depositadas. Consiguientemente, la superficie visible exterior de la película de pintura depositada consiste en las partículas de pintura primeramente depositadas. Incidentalmente, esta formación de "dentro hacia fuera" de la película de pintura es peculiar del método de pintado electroforético. Sin embargo, en el ánodo el hierro metálico es oxidado a una forma ionizada, lo cual conduce a la formación de hidratos de hierro. Estos son susceptibles de quedar atrapados en la película de pintura según esta se forma y de ser desalojados desde la superficie, y de este modo se presentan por su parte en la superficie exterior de la película de pintura. Dado que estos hidratos son por su parte de color oscuro, tienden a descolorar la película de pintura aplicada; y además, cuando la película de pintura es curada por calentamiento, los hidratos son deshidratados para formar óxidos de hierro de color oscuro, que también perjudican el aspecto de la película de pintura curada, dando lugar a la descoloración irregular mencionada anteriormente.

Sin embargo, cuando la superficie ha sido "cobreada" de acuerdo con el presente invento, se cree que durante la sub-

387039

-5 E



siguiente disposición electroforética de pintura el cobre también es oxidado en el ánodo para formar iones cúpricos, y que estos iones cúpricos se combinan con algún ingrediente de la pintura para formar un material que enmascara eficazmente el color de los hidratos de hierro y de los óxidos de hierro. Es posible por ejemplo que los iones cobre se combinen con un compuesto amínico para formar un complejo de cobre (teóricamente $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$), que es de color azul; y se utilizan compuestos amínicos en pinturas electroforéticas en calidad de agentes solubilizantes. Suponiendo que se forme dicho complejo azul, éste quedará atrapado en la película de pintura según se forme ésta de la misma manera que los hidratos de hierro, y se puede esperar que actúe anulando o enmascarando los colores indeseables de los hidratos y óxidos de hierro.

Sin importar cual de las explicaciones sea completa o incluso correcta, es un hecho observado que el "cobreado" de la superficie conduce a una eliminación de irregularidades de color en la película de pintura, y por lo tanto a una mejora en el albedo de pintura blanca, y también a una reducción de los efectos desfavorables de tiznones. Desde luego, se sobreentenderá que aunque se hace innecesaria una limpieza excepcionalmente rigurosa de la superficie cuando se emplea el procedimiento de este invento, la superficie debería ser limpiada no obstante, con el fin de eliminar roña de óxido y productos de corrosión. Dicha limpieza preliminar se puede llevar a cabo por los métodos normales conocidos para todos los técnicos en la materia.

Se observará que hay una cierta cantidad mínima de cobre necesaria sobre la superficie para lograr las mejoras de

387039



1971

este invento, pero esta cantidad difiere dependiendo de un número de variables tanto en el tratamiento previo como en las etapas de pintado del proceso. Estas variables incluyen la pintura electroforética de color claro particular que se emplea, las condiciones bajo las que ésta es depositada electroforéticamente, el grueso con el que es aplicada la película de pintura, el tipo de superficie de metal férreo que es pintada, y el método escogido para tratar la superficie con la solución que contiene cobre. Sin embargo, la cantidad de cobre necesaria en cualquier situación dada puede ser determinada empíricamente con mucha facilidad, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones. En primer lugar y como cosa de la máxima importancia, la cantidad de cobre no es suficiente si la película de pintura tiene irregularidades de color tales como color terroso, blan-
cuzco o amarillento, bien sea por doquier o en forma de borrones o defectos de la clase causada por depósitos de tizrones. En segundo lugar, según es aumentada la cantidad de cobre, el tinte de la película de pintura de color claro se hará en general cada vez más azul, mientras permanecen constantes todas las otras variables; de modo que en general para la finalidad del presente invento la cantidad de cobre es demasiado grande si la película de pintura tiene un tinte azul intenso. En tercer lugar sigue el hecho de que la película de pintura producida tendrá el color blanco más puro cuando se utilizan cantidades menores de cobre, suficientes para eliminar irregularidades de color pero no tan grandes para comunicar un tinte azulado diferenciado. Aunque es difícil distinguir a simple vista el matiz blanco más puro del matiz blanco-azul, estos pueden ser distinguidos con faci-

387039



lidad comparando la superficie pintada con un patrón de color
blanco, dado que los albedos de los matices blancos más puros
son más elevados que los de los matices de blanco-azul. Los ma-
tices blancos más puros no son necesariamente los más deseables,
5 excepto cuando el albedo de la película de pintura es de impor-
tancia primordial. Como es sabido que generalmente la vista pre-
fiere una superficie de color blanco-azul a una de color blanco
puro (incluso aunque un matiz blanco-azul tiene un albedo infe-
rior al de un blanco puro), es preferible para la mayor parte de
10 las finalidades emplear una solución que contiene cobre que con-
tenga suficiente cantidad de cobre que comunique un tinte azulado
a la película de color rosa depositada electroforéticamente. En
otra solicitud de patente - divisionaria de ésta - y actualmente
pendiente, se ha descrito específicamente y reivindicado un pro-
15 cedimiento para obtener recubrimientos intensamente teñidos de
azul. Constituye una ventaja incidental de este otro invento el
hecho de que dicho tinte azulado puede ser comunicado a una pin-
tura blanca sin la incorporación en ella de pigmentos tales como
azul ultramarino - y de paso se puede hacer observar que la in-
20 clusión de dichos pigmentos en una pintura electroforética blan-
ca no elimina las irregularidades de color previamente descritas
aquí.

El tratamiento con la solución que contiene cobre pue-
de tener lugar de diversas maneras. En su modo más simple, el
25 tratamiento puede consistir nada más en poner en contacto la su-
perficie de metal férreo desnuda con una solución acuosa simple
de una sal de cobre antes de llevar a cabo la deposición electro-
forética de pintura. Preferiblemente, sin embargo, la superficie

387039



de metal férreo será provista con un recubrimiento de fosfato antes de la deposición de pintura, y el tratamiento con la solución que contiene cobre puede tener lugar entonces antes, durante o después del procedimiento de fosfatación. En efecto, usualmente es máximamente ventajoso llevar a cabo el tratamiento con la solución que contiene cobre simultáneamente con el proceso de fosfatación utilizando una solución de fosfatación que contiene cobre, no sólo porque esto ahorra la duplicación de operaciones sino que también hace posible controlar la cantidad de cobre depositada sobre la superficie, y por lo tanto controlar con precisión el tinte exacto de la película de pintura subsiguientemente depositada.

Por lo tanto una característica preferida del procedimiento del presente invento consiste en que la superficie sometida al tratamiento es metal férreo desnudo limpio, que simultáneamente es cobreado y fosfatado poniéndolo en contacto con una solución fosfatante ácida acuosa que contiene una sal de cobre, para formar sobre él un recubrimiento de fosfato.

La solución fosfatante empleada puede ser del modo más ventajoso una llamada solución de "fosfato de recubrimiento", es decir una basada en fosfato de zinc, con o sin fosfato de calcio. En este caso la cantidad de cobre necesaria para comunicar blancura a la película de pintura depositada electroforéticamente será aplicada usualmente si se emplean tiempos de contacto normales (a saber de 15 segundos a 2 minutos). La concentración de iones cobre en la solución fosfatante raramente necesita exceder de 5 partes por millón, y usualmente no excederá de 2,5 partes por millón. Cuando, no obstante, se desee comunicar un tinte azu-

387039



lado a la pintura depositada electroforéticamente (tal como se describe en la otra solicitud de patente pendiente) entonces la concentración de iones cobre en la solución fosfatante deberá encontrarse normalmente por encima 10 partes por millón y preferiblemente dentro del margen de 20 a 50 partes por millón.

Tal como es convencional en soluciones fosfatantes del tipo de "fosfato de recubrimiento", es deseable que se controle apropiadamente la acidez, y se recomienda que la solución de fosfato tenga un pH dentro del margen de 1,8 a 3,5, una acidez libre dentro del margen de 0,3 a 10, y una acidez total dentro del margen de 5 a 100. La "acidez libre" de la solución es definida como el número de mililitros de solución de hidróxido de sodio 0,1 Normal necesario para neutralizar una muestra de 10 ml de la solución, utilizando Brom Phenol Blue en calidad de indicador; la "acidez total" de la solución es definida como el número de mililitros de solución de hidróxido de sodio 0,1 Normal necesario para neutralizar una muestra de 10 ml de la solución, utilizando fenolftaleína en calidad de indicador.

También de acuerdo con la práctica de fosfatación convencional, es deseable también mantener la solución de recubrimiento sustancialmente libre de iones ferrosos, dado que si se permite que la concentración de iones ferrosos se acumule en la solución, los recubrimientos de fosfato producidos se hacen demasiado muy poco coherentes, pulverulentos e inapropiados. Con el fin de combatir la acumulación de iones ferrosos, es por lo tanto ventajoso usualmente que la solución fosfatante contenga también un agente oxidante capaz de oxidar iones ferrosos a iones férricos.

387039  1971

También de acuerdo con la práctica convencional, se recomienda que después de contacto con la solución fosfatante que contiene cobre la superficie deberá ser lavada antes de la deposición electroforética de pintura sobre ella. El lavado se puede llevar a cabo, en primer lugar o solamente, con agua, pero la solución de post-lavado acuosa utilizada en último lugar contendrá preferiblemente cromo trivalente y/o cromo hexavalente.

La solución fosfatante que contiene cobre empleada es preferiblemente del tipo de "fosfato de recubrimiento" arriba descrita, dado que la resistencia a la corrosión comunicada a la superficie por ella es muy buena. Sin embargo, cuando la resistencia a la corrosión no es de importancia primordial, y se requiere un recubrimiento de fosfato más económico como un cemento para favorecer buena adherencia de la pintura, la solución fosfatante empleada puede ser del tipo llamado de "fosfato de no recubrimiento", es decir una basada en fosfato o fosfatos de metal alcalino y/o de amonio.

En este caso, se prefiere una solución fosfatante del tipo llamado de "fosfato de no recubrimiento" basada en fosfato monosódico.

El fosfato monosódico está presente usualmente en una concentración dentro del margen de 2 a 20 g/litro, y la solución fosfatante contendrá por lo tanto deseablemente un acelerador, que puede ser ventajosamente molibdato de sodio, presente deseablemente en una concentración dentro del margen de 0,05 a 0,5 g/litro.

Las soluciones fosfatantes que contienen cobre tanto del tipo de "fosfato de recubrimiento" como del tipo de "fosfato

387039



de no recubrimiento" pueden ser aplicadas a la superficie de metal férreo de cualquiera de las maneras convencionales. Puramente como guía, se sugieren las siguientes técnicas como susceptibles de proporcionar resultados satisfactorios:

5 a) Pulverización de la solución fosfatante que contiene cobre sobre la superficie metálica durante un período dentro del margen de 1 a 2 minutos, a una temperatura dentro del margen de 60 a 70°C; o

10 b) Inmersión de la superficie metálica en la solución fosfatante que contiene cobre durante un periodo dentro del margen de 2 a 5 minutos, a una temperatura dentro del margen de 65 a 76°C.

En este punto, se puede mencionar que ciertas soluciones fosfatantes que contienen cobre son bien conocidas como tales, y se han utilizado desde hace largo tiempo para aplicar recubrimientos resistentes a la corrosión y adherentes a la pintura sobre superficies metálicas. El cobre puede ser incluido en dichas soluciones en cualquier forma que no sea detrimental o perjudicial para ellas, y actúa en ellas en calidad de acelerador, es decir su presencia aumenta el peso del recubrimiento de fosfato depositado sobre la superficie metálica dentro de un periodo de tiempo dado. Sin embargo, por lo que se sabe, las soluciones fosfatantes que contienen cobre conocidas jamás han sido utilizadas hasta ahora para formar un recubrimiento de fosfato sobre superficies de metal férreo que subsiguientemente han de tener una película de pintura de color claro depositada electroforéticamente sobre ellas. Esto no es sorprendente, dado que la utilización de soluciones fosfatantes que contienen cobre es contra-

15

20

25

387039



1971

indicada para producir un cimiento o base para pintura por el
hecho de que cuando están presentes elevadas cantidades de cobre
en la solución fosfatante y el recubrimiento de fosfato resultan-
te es pintado por un método no electroforético convencional, se
5 ha encontrado que la película de pintura se adhiere sólo de mala
manera a la superficie, cuya resistencia a la corrosión es tam-
bién bastante mala. Esto es precisamente lo contrario que se ha
encontrado ahora que ocurre cuando la película de pintura es de-
positada electroforéticamente. Desde luego, en el procedimiento
10 descrito en la solicitud divisionaria pendiente cuando se utiliza
el tipo más antiguo de pinturas electroforéticas de color claro,
que dan lugar a problemas de resistencia a la corrosión y/o de
adherencia a la pintura, es ventajoso utilizar una solución fos-
fatante de zinc o de zinc/calcio que contiene cobre, la cual con-
15 tiene cobre dentro del margen de 10 a 50 ppm, y preferiblemente
de 20 a 50 ppm, dado que esto mejorará no solamente el aspecto
sino también la resistencia a la corrosión y las propiedades de
adherencia a la pintura de la superficie pintada.

Sin embargo, el procedimiento del presente invento se
20 puede llevar a cabo también poniendo en contacto la superficie
con una solución acuosa que contiene cobre disuelto, de modo in-
dependiente de, o incluso sin, cualquier tratamiento fosfatante.

Por lo tanto, otra característica del invento consiste
en someter a una superficie de metal férreo desnuda a tratamiento
25 poniéndola en contacto con una solución acuosa que contiene una
sal de cobre disuelta.

La solución empleada no necesita contener ningún soluto
diferente de una sal de cobre soluble, y el periodo de contacto

387039



entre la superficie de metal férreo y la solución puede encontrarse convenientemente dentro del margen de 1 a 10 segundos.

Después de que la superficie de metal férreo desnuda ha sido cobreada por medio de la solución acuosa que contiene
5 cobre, ésta si se desea puede ser fosfatada, antes de la deposición electroforética de pintura, poniéndola en contacto con una solución fosfatante del tipo de "fosfato de recubrimiento" o del tipo de "fosfato de no recubrimiento". La solución fosfatante utilizada será preferiblemente del tipo de "fosfato de recubri-
10 miento", basada en zinc o zinc/calcio, y en todos sus aspectos, menos en el contenido de cobre, puede ser igual a las que se describen aquí anteriormente.

También alternativamente, la superficie que ha de ser sometida al tratamiento puede ser una superficie de metal férreo
15 ya fosfatada, la cual es sometida luego a tratamiento poniéndola en contacto con una solución acuosa que contiene una sal de cobre disuelta.

Aquí también, el tratamiento de fosfatación previo puede ser llevado a cabo de la misma manera, excepto la omisión de
20 cobre, que se ha descrito anteriormente. La superficie de metal férreo fosfatada sometida a tratamiento con la solución acuosa que contiene cobre es preferiblemente una fosfatada previamente poniéndola en contacto con una solución acuosa fosfatante ácida del llamado tipo de "fosfato de recubrimiento" basada en fosfato
25 de zinc, con o sin fosfato de calcio.

Sin embargo, se deberá tener en cuenta que cuando se aplica una solución acuosa que contiene cobre sobre una superficie de metal férreo previamente fosfatada, se deberá tener cui-

387039



dado de evitar la degradación o desprendimiento del recubrimiento de fosfato desde la superficie metálica. Las soluciones acuosas que contienen cobre normalmente empleadas son ácidas; y si son demasiado ácidas, pueden dañar al recubrimiento de fosfato o incluso desprenderlo desde la superficie de metal férreo. Esto puede no afectar a la deposición del cobre sobre la superficie, pero puede afectar desfavorablemente a las propiedades deseadas del recubrimiento de fosfato. Por lo tanto, se deberá controlar cuidadosamente el pH de la solución que contiene cobre. En cualquier caso dado, el margen de pH máximamente satisfactorio dependerá del tipo de recubrimiento de fosfato presente, y del mejor de los modos puede ser determinado empíricamente.

La solución que contiene cobre puede ser aplicada por pulverización, por medio de rodillos, por inmersión de la superficie en la solución que contiene cobre, o por cualesquiera otros métodos apropiados.

Usualmente es máximamente ventajoso emplear la solución acuosa que contiene cobre como un post-lavado para eliminar por lavado el exceso de solución fosfatante desde la superficie de metal férreo fosfatada.

Independientemente del modo en que el cobre sea depositado sobre la superficie de metal férreo por medio de una solución acuosa simple o por medio de una solución fosfatante, usualmente es máximamente conveniente añadir el cobre a la solución acuosa en la forma de nitrato cúprico y/o de acetato cúprico y/o de cloruro cúprico.

Sin embargo, cuando la solución que contiene cobre es aplicada sobre la superficie metálica, se deberá tener cuidado

387039



de mantener la concentración de los iones cobre en la solución dentro del nivel deseado. Por lo tanto, la solución que contiene cobre deberá ser analizada de modo continuo o intermitente para determinar su contenido de cobre, y se deberá añadir un manantial
5 de iones cobre a la solución con el fin de mantener la concentración de cobre en ella dentro de los límites deseados.

Un método apropiado para la determinación de la concentración de cobre es el análisis colorimétrico, utilizando por ejemplo neocuproina (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) en calidad
10 de agente colorimétrico. Sin embargo, la concentración de cobre en la solución es medida preferiblemente utilizando un electrodo con actividad de ión cúprico, que tiene la ventaja adicional de que la diferencia de potencial entre el electrodo con actividad de ión cúprico y un electrodo patrón, que convenientemente es un
15 electrodo de calomelanos, puede ser utilizada para activar medios de alimentación tales como una bomba para añadir un manantial de iones cobre a la solución. El manantial de iones cobre puede ser por ejemplo una solución concentrada de una sal de cobre apropiada.

20 En lo que se refiere a las etapas finales del procedimiento del presente invento, es decir la deposición electroforética de la película de pintura de color claro y su curado, éstas se pueden llevar a cabo utilizando cualesquiera de las técnicas convencionales. La pintura electroforética utilizada puede contener
25 cualquiera de las resinas solubles en agua o dispersables con agua usuales. Las resinas preferidas para utilizarse en las pinturas electroforéticas empleadas en el procedimiento de este invento son resinas metacrílicas, acrílicas, alcídicas, melamínicas,

387039



y epoxídicas, o mezclas de dichas resinas. Dado que en la deposición electroforética la superficie de metal férreo es conectada normalmente en calidad de ánodo, es deseable que la pintura electroforética utilizada sea una basada en resina o resinas aniónicas. Se prefiere también que la pintura tenga un contenido de sólidos dentro del margen de 8 a 17% en peso, y un pH dentro del margen de 7,5 a 9,5. La deposición de pintura electroforética se conduce de la mejor de las maneras utilizando una diferencia de potencial dentro del margen desde 50 hasta 450 voltios, y una densidad de corriente dentro del margen desde 1,00 a 108 amperios por metro cuadrado, a una temperatura dentro del margen desde 15 a 36°C, y durante un periodo que se encuentra usualmente dentro del margen desde 30 segundos hasta 5 minutos.

Después de deposición electroforética de la película de pintura, la superficie pintada deberá preferiblemente ser lavada, deseablemente con agua. La película de pintura deberá ser curada luego por tratamiento con calor, el cual puede tener lugar ventajosamente a una temperatura dentro del margen desde 148 hasta 205°C, durante un periodo dentro del margen desde 20 a 30 minutos.

Se cree que con las guías que se han dado arriba, los adiestrados o habituados a la deposición electroforética de pintura sobre superficies de metal férreo no encontrarán ninguna dificultad en llevar a cabo las etapas finales del procedimiento del presente invento. No obstante, si se desea cualquier información adicional concerniente a esta parte del procedimiento, se puede hacer referencia por ejemplo a las siguientes publicaciones:

387039



- (a) Bogart, Harold N., G.L. Burnside y George E.F. Brewer, "The Concept of Development of the Ford Electrocoating System", Society of Automotive Engineers. (Preprint 998A for International Automotive Engineering Congress, Detroit, Michigan, January 11-15, 1965);
- 5 (b) Burden J.P., y V.H. Guy, "The Development and Evaluation of Paints for Electrophoretic Deposition", (Transactions of the Institute of Metal Finishing, Volume 40, 1963);
- 10 (c) Gloyer, S.W., Donald P. Hart, y Robert E. Cutforth, "Electrodeposition Theory and Practice", Official Digest, February, 1965. (Publication of the Federation of Societies for Paint Technology);
- (d) Hutchinson, C.O., "Some Aspects of Electrodeposited Organic Coatings", (Products Finishing, December, 15 1965);
- (e) Hutchinson, C.O. "Some Aspects of Electrodeposited Organic Coatings", (Society of Automotive Engineers Reprint 650511) Chicago, Illinois, May 17-21, 1965);
- 20 (f) LeBras, Louis R., "Electrodeposition Theory and Mechanisms", (Journal of Paint Technology, Vol. 38, No. 493) February, 1966; and
- (g) "New Process Electrodeposits Paint", Products Finishing Staff Report (Products Finishing, June, 1964).
- 25 Desde luego, se sobreentenderá que el presente invento se extiende también a artículos que tienen una superficie de metal férreo pintada electroforéticamente con pintura de color claro por el procedimiento que aquí se describe.

387039



Con el fin de que el invento pueda ser comprendido con mayor facilidad, se darán ahora los siguientes ejemplos, aunque sólo a título ilustrativo, con el fin de mostrado en diversos aspectos:

5 Ejemplos 1-3. Estos ilustran diversos métodos que se pueden utilizar para aplicar cobre sobre una superficie de metal férreo; se proporcionan también ejemplos testigo con fines de comparación. Los paneles utilizados en todos los siguientes ejemplos 1-3 eran paneles de acero de calidad comercial de aproximadamente 10 cm x 15 cm. En cada caso todos los paneles fueron tratados previamente limpiándolos con una solución de álcali acuosa y lavándolos con agua. En el caso de los ejemplos 1-3, en los cuales los paneles hubieron de ser tratados con una solución de recubrimiento de fosfato, todos ellos -después del lavado con agua - fueron tratados con un agente refinador del grano y nuevamente fueron lavados con agua. La pintura blanca electroforética utilizada en todos los ejemplos era Powercron White 20020 (fabricada por P.P.G. Industries Incorporated) y, después del pintado electroforético, los paneles fueron en cada caso lavados con agua y finalmente secados en estufa para curar la pintura. El grueso de la película de pintura aplicada electroforéticamente estaba en cada caso dentro del margen desde 0,025 hasta 0,033 mm.

20 Ejemplo 1. Los paneles de acero previamente tratados
25 fueron pulverizados durante 1 minuto con una solución de recubrimiento de fosfato que tenía la siguiente composición:



	Fosfato monosódico	6,5 g/l
	Molibdato de sodio	0,16 g/l
	Agente humectante no iónico	0,64 g/l
	Acido oxálico	0,32 g/l
5	Fluoruro de sodio	0,4 g/l
	Agua, para constituir	1 litro

(La solución tenía un pH de 3,7)

La película de pintura electroforética producida sobre los paneles fosfatados de este modo era de color blanco-amarillo, con pronunciadas manchas amarillentas a lo largo de sus bordes, y con borrones amarillos sobre el resto de su superficie.

Ejemplo 2. Los paneles de acero previamente tratados fueron pulverizados durante 1 minuto con una solución de recubrimiento de fosfato similar a la utilizada en el ejemplo 1 anterior, excepto que se añadió suficiente cantidad de nitrato cúprico para dar una concentración de cobre de 10 ppm.

La película de pintura electroforética producida sobre los paneles así fosfatados era uniformemente de color blanco-azul (pero su tinte azulado no era pronunciado). No tenía ni manchas ni borrones.

Ejemplo 3. Los paneles de acero previamente tratados fueron pulverizados durante 1 minuto con una solución de recubrimiento de fosfato de zinc que tenía la siguiente composición:

	Zinc	1,5 g/l
25	Ión $H_2PO_4^-$	7,5 g/l
	Clorato de sodio	0,61 g/l
	Nitrito de sodio	0,24 g/l
	Ni ⁺⁺	0,15 g/l
	Agua, para constituir	1 litro

387039



La película de pintura electroforética producida sobre los paneles así fosfatados se asemejaba a la producida en el ejemplo 1 anterior, aunque el color blanco-amarillo era algo más claro, y había menos borronces sobre la superficie.

5 Ejemplos 4 a 7. Estos ejemplos ilustran el efecto de utilizar soluciones de recubrimiento de fosfato de zinc que contienen diferentes cantidades de cobre. En cada caso, los paneles utilizados eran paneles de acero de calidad comercial, y la secuencia de trabajo de doce etapas fué la siguiente:

- 10 (1) Limpieza con un agente de limpieza de álcali fuerte;
- (2) Lavado con agua corriente;
- (3) Lavado con un agente refinador de grano convencional;
- (4) Inmersión en una solución de recubrimiento de fosfato con la siguiente composición:

15	Zinc	1,5 g/l
	Ión $H_2PO_4^-$	7,5 g/l
	Clorato de sodio	0,61 g/l
	Nitrito de sodio	0,24 g/l
	Ni ⁺⁺	0,15 g/l
20	Cobre	(véase tabla II)
	Agua, para constituir	1 litro

durante un periodo de 1 minuto, a una temperatura de aproximadamente 54,4°C;

- (5) Lavado con agua;
- 25 (6) Lavado con solución de ácido crómico;
- (7) Lavado con agua desionizada;
- (8) Secado con aire a alta presión;
- (9) Pintado electroforético con una pintura electroforética blanca (Powercron White 97675);

387039



- (10) Lavado con agua corriente;
- (11) Lavado con agua desionizada; y
- (12) Secado en estufa hasta que la pintura está curada.

El grueso de la película de pintura aplicada se encuentra el cualquier caso dentro del margen desde 0,033 hasta 0,038 mm. Los resultados obtenidos se indican en la tabla II siguiente, del siguiente modo:

TABLA II

Ejemplo Nº	Cantidad de cobre en la solución de recu- brimiento de fosfato de zinc	Aspecto de la película de pintura
10 4	0 ppm	Amarillo, con borrones de un color amarillo más pronunciado.
5	1 ppm	De color uniformemente blanco sin borrones ni otras imperfecciones de color.
6	3 ppm	Similar al del ejemplo 5 excepto que tiene un tinte muy ligeramente azul.
7	5 ppm	Similar al del ejemplo 6, excepto que el tinte azul es ligeramente más pronunciado.

Estos ejemplos 4-7 demuestran por lo tanto concluyentemente que los paneles tratados con cobre antes del pintado electroforético tienen una película de pintura exenta de defectos de aspecto atractivo, mientras que las que no han sido tratadas de este modo tienen una película de pintura defectuosa y de aspecto no atractivo. Además, estos ejemplos 4-7 muestran que el grado de azulado de la película de pintura blanca aumenta de modo continuo según aumenta la concentración de cobre en la solución de recubrimiento de fosfato.

387039



Ejemplo 8. Con el fin de ilustrar adicionalmente el invento, un panel de acero de calidad comercial fué fosfatado utilizando una solución de recubrimiento de fosfato de zinc/calcio que contenía cobre y después de esto fué pintado electroforéticamente, siendo la secuencia de operaciones la siguiente:

- (1) Limpieza con un agente de limpieza de álcali fuerte;
- (2) Lavado con agua;
- (3) Pulverización, durante un periodo de 1 minuto a

una temperatura de aproximadamente 70°C, con una solución de recubrimiento de fosfato de zinc/calcio con la siguiente composición:

Calcio	1,0	g/l
Zinc	2,0	g/l
Ión $H_2PO_4^-$	7,0	g/l
Ión nitrato	4,2	g/l
Ión cúprico	0,005	g/l
Agua para constituir	1	litro

- (4) Lavado con agua corriente;
- (5) Lavado con una solución de ácido crómico;
- (6) Lavado con agua desionizada;
- (7) Secado con aire a alta presión;
- (8) Pintado electroforético con una pintura electroforética blanca (Powercron White 97675);
- (9) Lavado con agua corriente;
- (10) Lavado con agua desionizada; y
- (11) Secado en estufa hasta que la pintura estuvo curada.

El grueso de la película de pintura aplicada era de aproximadamente 0,0317 mm. Esta era uniformemente de color blanco-

A handwritten signature or mark located at the bottom left of the page, below the main text.

387039



azul y no tenía imperfecciones de color. Sin embargo, un panel
de acero de calidad comercial similar, cuando fué sometido al
mismo procedimiento excepto que la solución de fosfato de zinc/
calcio no contenía cobre, se encontró que tenía una película de
5 pintura que era de color amarillento y contenía borrones de un
color amarillo más oscuro. Este color amarillo no era tan pro-
nunciado como en el Ejemplo 4 anterior; no obstante, era eviden-
te a simple vista, incluso en una inspección superficial. Con-
siguientemente el aspecto global del panel era bastante poco
10 atrayente.

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento mejorado para aplicar pintura por deposición
electroforética sobre superficies ferrosas, caracterizado por
15 la operación preliminar de someter a la superficie a tratamiento
con una solución que contiene entre 0,5 y 10 partes por millón
de cobre en cualquier forma soluble para eliminar irregularida-
des de color en la pintura subsiguientemente depositada.
2. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado
20 porque para la deposición electroforética de pintura blanca, la
solución que contiene cobre utilizada en el tratamiento, contiene
suficiente cantidad de cobre para comunicar un tinte azulado cla-
ro a una película de pintura exenta de defectos por lo demás
blanca.
- 25 3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado

387039



1971

porque la superficie sometida al tratamiento es metal férreo, y es sometida a tratamiento poniéndola en contacto con una solución fosfatante ácida acuosa que contiene una sal de cobre de modo que se forme sobre ella un recubrimiento de fosfato.

5 4. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución fosfatante empleada es una solución llamada de "fosfato de recubrimiento" a base de fosfato de zinc, con o sin fosfato de calcio.

10 5. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones cobre en la solución fosfatante no excede de 5 partes por millón.

6. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones cobre en la solución fosfatante no excede de 2,5 partes por millón.

15 7. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución fosfatante contiene también un agente oxidante capaz de oxidar iones ferrosos a iones férricos.

20 8. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de contacto con la solución fosfatante la superficie es lavada antes de la deposición electroforética de pintura sobre ella.

9. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie es lavada con una solución acuosa de post-lavado que contiene cromo trivalente y/o hexavalente.

Handwritten signature or initials.

387039



10. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución fosfatante empleada es una solución llamada "fosfato de no recubrimiento" basada en fosfato monosódico.
- 5 11. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el fosfato monosódico está presente en una concentración dentro del margen de 2 a 20 g por litro.
12. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución fosfatante contiene también un acelerador.
- 10 13. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acelerador es molibdato de sodio presente en una concentración dentro del margen de 0,05 a 0,5 g por litro.
14. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie sometida al tratamiento es metal férreo, y ésta es sometida a tratamiento poniéndola en contacto con una
15 solución acuosa que contiene una sal de cobre disuelta.
15. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie sometida al tratamiento es una superficie de metal férreo fosfatada, y ésta es sometida a tratamiento poniéndola en contacto con una solución acuosa que contiene una
20 sal de cobre disuelta.
16. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie de metal férreo fosfatada sometida a tratamiento con la solución acuosa que contiene cobre es una superficie de metal férreo previamente fosfatada poniéndola en contacto con una solución fosfatante ácida acuosa del tipo llamado
- 25

M.

387039



de "fosfato de recubrimiento" basada en fosfato de zinc, con o sin fosfato de calcio.

17. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa que contiene cobre es utilizada para eliminar por lavado solución de recubrimiento fosfatante en
5 exceso desde la superficie de metal férreo fosfatada.

18. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución que contiene cobre empleada es una solución acuosa que contiene nitrato cúprico y/o acetato cúprico y/o
10 cloruro cúprico disueltos en calidad de manantial de iones cobre.

19. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye la operación de analizar de modo continuo o intermitente la solución que contiene cobre con el fin de determinar su contenido de cobre, y añadirle un manantial de iones
15 cobre para mantener la concentración de cobre en ella dentro de los límites deseados.

20. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el análisis en cuanto a cobre se realiza colorimétricamente utilizando neocuproína (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)
20 en calidad de agente colorimétrico.

21. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el análisis en cuanto a cobre se lleva a cabo utilizando un electrodo con actividad de ión cúprico.

h.

387039



1971

22. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la diferencia de potencial entre el electrodo con actividad de ión cúprico y un electrodo patrón se utiliza para activar medios para añadir un manantial de iones cobre a la solución.

5

23. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pintura electroforética empleada es una basada en resinas metacrílicas, acrílicas, alcídicas, de melamina y/o epoxídicas.

10

24. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pintura electroforética empleada es una basada en resina o resinas aniónicas.

15

25. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pintura electroforética empleada es una que tiene un contenido de sólidos dentro del margen de 8 a 17% en peso.

26. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pintura electroforética empleada es una con un pH dentro del margen de 7,5 a 9,5.

20

27. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de deposición electroforética de pintura se lleva a cabo utilizando una diferencia de potencial dentro del margen de 50 hasta 450 voltios.

25

28. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la deposición electroforética de pintura se lleva a cabo utilizando una densidad de corriente dentro del margen desde 1,08 a 108 amperios por metro cuadrado.

27

387039



1971

29. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la deposición electroforética de pintura se lleva a cabo a una temperatura dentro del margen desde 15 a 35,6°C.
30. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la deposición electroforética de pintura tiene una duración dentro del margen desde 30 segundos hasta 5 minutos.
31. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la deposición electroforética de pintura la superficie pintada es lavada.
32. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizada porque después de la deposición electroforética de pintura la superficie pintada es curada por tratamiento con calor.
33. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el tratamiento con calor se lleva a cabo a una temperatura dentro del margen desde 140 a 205°C, durante un periodo de 20 hasta 30 minutos.
34. PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA APLICAR PINTURA POR DEPOSICION ELECTROFORETICA SOBRE SUPERFICIES FERROSAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 ENE. 1971
CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS
P.P.

[Handwritten signature]