



CASE ES 4502

416267

F.C-10-6-75

Int. Cl.²: C25F

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

416267

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO PREVIO DE SUPERFICIES DE FLEJES DE ACERO ANTES DE LA APLICACION DE RECUBRIMIENTO GALVANICOS", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento previo de superficies de fleje de acero antes de la aplicación de recubrimientos galvanicos, por medio de una eventual limpieza preliminar, una limpieza electrolítica en soluciones alcalinas y una decapación ácida.

Para muchos fines técnicos se refinan flejes de acero mediante capas metálicas aplicadas galvanicamente. Estas capas son, la mayoría de las veces, de estaño, níquel, cobre, latón o zinc. Antes de la

416267



precipitación galvánica del metal, las superficies deben estar completamente desengrasadas y, sobre todo, exentas de impurezas pulverulentas. Cuando las superficies están muy grasas y sucias, se procede casi siempre a una

5. limpieza preliminar con soluciones alcalinas. Si los flejes de acero están poco engrasados, como los que se presentan después del revenido y el acabado, raras veces se necesita una limpieza preliminar. En este caso, las superficies del fleje se someten directamente a una
10. limpieza fina electrolítica en soluciones alcalinas. Después de un enjuague intermedio, sigue a la limpieza electrolítica una decapación ácida (en parte designada también como "decapado") para eximir de residuos alcalinos las superficies con vistas a la galvanización
15. consecutiva y para activarlas. La decapación ácida se realiza aquí por lo general con ácidos minerales. Para la limpieza electrolítica se emplean soluciones alcalinas que, además de álcali corrosivo, pueden contener todavía orto- o polímero-fosfatos y respectivamente
20. silicatos. Se conoce también la adición de ácido glucónico, con el fin de mejorar la acción limpiadora.

Para la limpieza electrolítica y la decapación que la sigue se necesitan ciertos tiempos si quiere asegurarse una galvanización perfecta. Los tiempos mínimos necesarios se determinan en estos casos según las superficies que se han de limpiar, su grado de engrasamiento y ensuciamiento y las circunstancias técnicas de la instalación. En la tendencia a la racionalización de la producción se exigen tiempos de tratamiento cada vez más cortos, los cuales, sin embargo, no pueden lograrse con

25.



416267

los procedimientos de tratamiento conocidos hasta ahora sin que merme la calidad del recubrimiento metálico o la seguridad del procedimiento.

5. Se ha descubierto ahora que puede abreviarse considerablemente el tiempo de tratamiento sin merma de la calidad ni la seguridad del procedimiento, si se recurre al método operativo descrito a continuación. En el procedimiento de este invento para el tratamiento previo de las superficies de fleje de acero antes de la aplicación de recubrimientos galvánicos se someten las superficies, después de una eventual limpieza preliminar, a una limpieza electrolítica en soluciones alcalinas y a una decapación ácida, intercalando los enjuagues intermedios correspondientes. El procedimiento se caracteriza por efectuarse la limpieza electrolítica a
10. temperaturas de 50 a 90°C y con una densidad de corriente de 3 a 15 A/dm², valiéndose de una solución al 1 a 10% de un agente de limpieza que contiene álcali cáustico libre y 2 a 40% de alcanolamina con 3 grupos hidroxílicos a lo menos y que presenta un pH superior a
15. 13,5 y por efectuarse la decapación ácida con soluciones que contiene ácido clorhídrico o, de preferencia, ácido sulfúrico o ácido nítrico.
- 20.

25. Mediante el tratamiento electrolítico conforme a este invento la superficie del fleje de acero queda preparada de modo que en la decapación consecutiva se produce un ataque mucho más rápido y uniforme, el cual permite abreviar el tiempo de tratamiento. Concomitantemente con la limpieza electrolítica y la decapación

1416267



5. ácido en ácidos clorhídrico (o de preferencia en ácido sulfúrico o ácido nítrico), este procedimiento repercute también favorablemente sobre la galvanización consecutiva, principalmente en el aspecto de una depositación más regular y un mejor anclaje de la capa. Dado que con el procedimiento de este invento puede abreviarse también el tratamiento electrolítico, se consigue, además de un incremento de la calidad y de la seguridad del procedimiento, una abreviación del tiempo de tratamiento o respectivamente la posibilidad de mayores velocidades de la cinta o fleje.

10. Mediante el tratamiento según este invento se alteran los potenciales de las superficies del fleje de acero. La acción de la limpieza electrolítica y la influencia del ácido cáustico pueden expresarse en cifras midiendo el potencial mixto de las superficies del fleje de acero en el ácido cáustico. Los potenciales mixtos se hallan en este caso en el intervalo entre los potenciales del hierro ($Fe/Fe^{2+} - 441$ mV) y del hidrógeno puro (0 mV) y como consecuencia del método operativo conforme a este invento se desplazan en el sentido del punto cero hacia valores más positivos. En las condiciones dadas, los desplazamientos hacia valores más positivos, o sea en el sentido del punto cero, significan una intensificación del ataque del ácido.

15. El tratamiento electrolítico conforme a este invento se realiza la mayoría de las veces en polarización alternativa. Los agentes de limpieza empleados tienen en tal caso un pH superior a 13,5 y contienen,

416267

- 5 -



5. además de álcali cáustico libre, 2 a 40% (preferentemente, 10 a 30%) de alcanolamina con tres grupos hidroxilicos por lo menos en la molécula, como, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina y N,N,N',N'-tetra-
10. kis-(2-hidroxietil)-etilendiamina. El contenido de álcali cáustico libre se halla preferentemente entre 60 y 90%. La temperatura de aplicación se mantiene durante el tratamiento entre 50 y 90°C, y preferentemente entre 65 y 80°C. Las densidades de corriente más favorable se hallan entre 3 y 15 A/dm².

15. Al agente de limpieza electrolítico conforme a este invento pueden añadirse además, para mejorar la acción detergente, de 1 a 10% (preferentemente, de 3 a 10%) de ácido glucónico o heptagluconico, de las sales alcalinas respectivas o de complejos de ácido bórico. Una modalidad preferida para la realización de este invento consiste en añadir completamentariamente a los agentes de limpieza para el tratamiento electrolítico, con el fin de aumentar la acción desengrasante y detergente, fosfatos alcalinos (en particular fosfatos poliméricos, como los pirofosfatos alcalinos y los tripolifosfatos alcalinos) en concentración de 2 a 20%.
20. Se ha demostrado también que para ciertas engrasamientos tiene repercusión favorable la adición de silicatos a los agentes de este invento, en concentraciones de 1 a 12% (calculado como SiO₂). Los datos cuantitativos se refieren en todo caso al porcentaje en peso y al contenido de materia sólida de la solución limpiadora.
25.

416267



- Si se emplean como componentes del agente limpiador exclusivamente los aditivos citados antes (como fosfatos, silicatos o gluconatos), solos o en mezcla, se consigue una mejora en el desengrase y en
5. la eliminación de la suciedad pigmentaria. Sin embargo, tales aditivos no son suficientes para el acondicionamiento de las superficies de fleje de acero, que permiten una decapación o mordentado más uniforme y rápido y una galvanización más segura y mejor y por
 10. lo tanto un trabajo fundamentalmente más rápido.

- Para mejorar la acción limpiadora y desengrasante pueden añadirse a los agentes para el tratamiento electrolítico, de preferencia cuando no se realiza ningún desengrase preliminar, humectantes estables frente a los álcalis y poco espumantes, en concentraciones de 0,2 a 5%. En calidad de humectantes estables frente a los álcalis y poco espumantes entran
15. en cuenta preferentemente los productos de adición de 3 a 10 moles de óxido de propileno por grupo de OH a
 20. polialcoholes con 4 y más grupos de OH (como, por ejemplo, pentaeritrita, dipentaeritrita y poliglicerina) y/o los productos de adición de 3 a 10 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno reactivo a aminas o poliaminas alifáticas con 3 átomos de hidrógeno reactivos por lo menos (como la trietilentetramina, la
 25. trietanolamina y la triisopropanolamina) y/o los productos de condensación, cerrados por grupos terminales, del óxido de etileno (como, por ejemplo, los aductos, cerrados por grupos terminales, de alquilfenol con óxi-

1416267

- 7 -



- do de etileno). Tales productos cerrados por grupos terminales se obtienen haciendo reaccionar el grupo hidroxílico libre del aducto de etileno con agentes de alquilación como los cloruros de alquilo (preferentemente, provistos de 1 a 4 átomos de carbono), con sulfato de dimetilo o con sulfato de dietilo. También puede efectuarse una reacción que produzca acetales. Los humectantes pueden añadirse sueltos o en mezcla, y su adición no ha de superar la medida necesaria, pues la adición de humectantes puede producir en muchos casos una ligera inhibición del ataque del cáustico.

- La decapación ácida puede realizarse con ácido clorhídrico o, de preferencia, con ácido sulfúrico o ácido nítrico. La concentración del ácido sulfúrico o del ácido clorhídrico se halla aquí por lo general entre 5 a 20%. El favorable acondicionamiento de las superficies del fleje de acero causado por el tratamiento electrolítico conforme a este invento puede incrementarse todavía si para la decapación ácida se utiliza de 5 a 10% de ácido sulfúrico con una adición de 1 a 5% de ácido nítrico. Esto se traduce también en un ulterior desplazamiento de los potenciales mixtos de las superficies del acero hacia valores más positivos. Se logra un desplazamiento particularmente intenso cuando el mordentado y la decapación se realizan en ácido nítrico, en cuyo caso la concentración es de 1 a 5%. Al ácido nítrico o respectivamente a las mezclas de ácido sulfúrico y ácido nítrico pueden añadirse, para impedir

416267



el desarrollo de gases nitrosos y sin que se altere desfavorablemente el acondicionamiento deseado de las superficies, compuestos de actitud conocida para impedir dicho desarrollo, como por ejemplo, urea o ácido amidosulfónico.

5.

En el texto descriptivo y los ejemplos, todos los datos porcentuales son porcentajes en peso.

Ejemplo 1

10. En una instalación galvánica para la refinación de fleje se procedió, antes de la depositación galvánica del metal, a desengrasar una vez más electrolíticamente, enjuagar, decapar y volver a enjuagar flejes de acero desengrasados, revenidos y acabados, Cuando el desengrase electrolítico se realizó con una solución
15. al 3,5% de un agente de limpieza alcalino tradicional, constituido por 80% de sosa cáustica, 15% de ortofosfato trisódico, 3% de silicato sódico y 2% de sosa, a 75°C y con una intensidad de corriente de 7,5 A/dm², y la decapación ácida se efectuó con ácido sulfúrico al 10%,
20. pudo actuarse en dicha instalación con una velocidad del fleje de 150 m/minuto como máximo, para garantizar la calidad y la adherencia necesarias del recubrimiento metálico aplicado galvánicamente. Al cambiar el agente de limpieza alcalino, en el desengrase electrolítico,
25. por un producto constituido por 75% de sosa cáustica, 25% de trietanolamina y 5% de trifosfato sódico, manteniendo todas las demás condiciones, pudo incrementarse la velocidad del fleje hasta 250 m/minutos, sin menoscabar la calidad ni la adherencia del revestimiento galvá-



416267
nico.

Ejemplo 2

- En otra instalación galvánica para la refinación de fleje se desengrasó electrolíticamente, se enjuagó, se decapó y se volvió a enjuagar fleje metálico revenido y cabado y a continuación se aplicó galvánicamente un recubrimiento metálico. Empleando una solución al 4% de un agente de limpieza alcalino, constituido por 80% de sosa cáustica, 10% de trifosfato sódico, 3% de gluconato sódico, 1% de un producto de condensación de nonilfenol y 15 moles de óxido de etileno, en el cual el grupo hidroxílico terminal libre está cerrado por reacción con cloruro de alquilo, y 6% de sosa, para el desengrase electrolítico a 80°C y con una intensidad de corriente de 7 A/dm² y empleando ácido sulfúrico al 10% para la decapación ácida, no pudo aumentar la velocidad del fleje en esta instalación por encima de 30 m/minuto sin mermar la calidad y la adherencia del revestimiento metálico aplicado galvánicamente. Cuando se cambió el agente alcalino de desengrase en el baño electrolítico por un producto constituido por 70% de sosa cáustica, 15% de triisopropanolamina, 5% de trifosfato sódico, 3% de gluconato sódico, 1% de una combinación de un producto de adición de 4 moles de óxido de propileno por grupo de OH a poliglicerina y de un producto de adición (cerrado en los grupos terminales por adición con cloruro de alquilo) de 15 moles de óxido de etileno a nonilfenol, y 6% de sosa y se cambió de ácido sulfúrico en la decapación por ácido nítrico al 2%,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- con adición de 1% de urea, pudo aumentarse la velocidad del fleje hasta 60 m/minuto, además de que, suplementariamente, la calidad y la adherencia del recubrimiento metálico aplicado galvánicamente (sobre todo en el aspecto del brillo y de la ausencia de poros) superaron a la calidad y la adherencia del recubrimiento aplicado a 30 m/minuto en las condiciones indicadas antes.

Ejemplo 3

10. Se trataron recortes de fleje de acero de la misma calidad en un baño de desengrase electrolítico, alcalino, hasta la humectabilidad con agua. La temperatura del baño de desengrase electrolítico fue de 80°C, la intensidad de la corriente de 3,5 A/dm² y la concentración de 2,5%. A continuación se enjuagaron los recortes de fleje de acero y se midió en el ácido de decapación, sin corriente, el potencial. Este resultó ser un potencial mixto, tanto más positivo (es decir, tanto más desplazado hacia el punto cero) cuanto mejor se preparó la superficie para la decapación y la galvanización y cuanto mejor pudo atacar el ácido. Los índices que se obtuvieron con los agentes de limpieza alcalinos de diversa composición están compendiados en la tabla que sigue.
- 15.
- 20.
25. Como se desprende de la tabla (ensayos 4 y 5 en comparación con los ensayos 1, 2 y 3), mediante el procedimiento de este invento se logra un evidente acondicionamiento de las superficies de fleje de acero. Este efecto puede incrementarse todavía, como demues-

416267

- 11 -



tran los ensayos 6 y 7 de la tabla. Mediante las sustancias añadidas todavía en el ensayo 5, en comparación con el ensayo 4, pudo reducirse prácticamente a la mitad el tiempo de desengrase respecto al ensayo 4.

5.

Tabla

	Composición del agente de desengrase	Decapado	Potencial en el ácido decapante, en mV
10.	1. 80% de NaOH 20% de Na_3PO_4	10% de H_2SO_4	- 187
	2. 80% de NaOH 20% de gluconato sódico	10 % de H_2SO_4	- 180
15.	3. 70% de NaOH 10% de Na_3PO_4 6% de silicato sódico 4% de gluconato sódico 2% del producto de adición de PO a poli glicerina	10 % H_2SO_4	- 182
20.	4. 80% de NaOH 20% de trietanol amina	10 % de H_2SO_4	- 135
25.	5. 70% de NaOH 15% de trietanol amina 5% de Na_3PO_4 4% de silicato sódico	10 % de H_2SO_4	- 138



416267

5.	5. 4 % de gluconato sódico 2% de poliglice- rina + 4 gru- pos .PO/OH	10 % de H_2SO_4	- 138
10.	6. como 5	9% de H_2SO_4 1% de HNO_3 0,5% de ácido amino- sulfónico	- 120
	7. como 5	2% de HNO_3 1% de urea	

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se -
declaran nuevas y de propia invención las siguientes rei-
vindicações, con prioridad de la solicitud de patente
alemana nº P 22 31 159.7 del 26 de Junio de 1972.

20. 1. Procedimiento para el tratamiento previo de
superficies de fleje de acero antes de la aplicación de
recubrimientos galvánicos, mediante una eventual limpie-
za preliminar, una limpieza electrolítica en soluciones
alcalinas y una decapación ácida, caracterizado por
efectuarse la limpieza electrolítica a temperaturas de
50 a 90°C, con una densidad de corriente de 3 a 15
 A/dm^2 y con una solución al 1 a 10% de un limpiador
que contiene álcali cáustico libre y 2 a 40% de alca-
25. nolamina con 3 grupos hidroxílicos a lo menos y que
presenta un pH superior a 13,5 y por efectuarse la
decapación ácida con soluciones que contiene ácido
clorhídrico o, preferentemente, ácido sulfúrico o áci-

1416267

- 13 -



do nítrico.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse el tratamiento electrolítico con un limpiador que contiene suplementariamente de 1 a 20% de ácido glucónico o heptagluconico, de sales de éstos o de complejos de ácido bórico.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuarse el tratamiento electrolítico con un limpiador que contiene suplementariamente de 2 a 20% de fosfato, en particular fosfatos poliméricos.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 3, caracterizado por efectuarse el tratamiento electrolítico con un limpiador que contiene suplementariamente de 1 a 12% de silicatos, calculados como SiO_2 .

20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por efectuarse el tratamiento electrolítico con un limpiador que contiene suplementariamente de 0,2 a 5% de humectantes estables frente a los álcalis y poco espumantes.

25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse el tratamiento electrolítico con un limpiador que contiene, en calidad de humectantes, productos de adición de 3 a 10 moles de óxido de propileno por grupos de OH a polialcoholes con 4 y más grupos de OH y/o productos de adición de 3 a 10 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno reactivo a aminas alifáticas o poliaminas alifáticas con 3 átomos de hidrógeno reactivos por lo menos y/o

pe

1416267

- 14 -



productos de condensación del óxido de etileno cerrados por grupos terminales.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la decapación ácida con 5 a 10% de ácido sulfúrico, con adición de 1 a 5% de ácido nítrico.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la decapación ácida con ácido nítrico en concentraciones de 1 a 5%.

10. 9. Procedimiento para el tratamiento previo de superficies de fleje de acero antes de la aplicación de recubrimientos galvánicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 Junio de 1973

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

rdc