



ESPAÑA

10	ES	11	NÚMERO	1451048	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACIÓN	1976		

451048

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 38 601.0	29.8.75	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23D	
54 TITULO DE LA INVENCION:		
PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO EN DOS CAPAS EN UNA SOLA COCHURACION.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER RICKMANN GmbH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Köln, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Albert Reiss, Dr. Werner Joseph, Dr. Genhard Wagner.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para el esmaltado de dos capas en una sola cochuración donde la capa de esmalte de imprimación antes de la aplicación del esmalte de cobertura se protege mediante un agente de impregnación contra la recepción de agua del lodo del esmalte de cobertura sin que con  
5 ello se influencie en forma digna de mención la humectabilidad del esmalte de imprimación secado.

En el esmaltado de chapa de acero o de objetos metálicos se emplean tanto los procedimientos del esmaltado en una  
10 sola capa como también el esmaltado en dos capas.

En el esmaltado en dos capas convencional se aplica primeramente un esmalte de imprimación, que ha de facilitar la adhesión del esmalte sobre el sustrato metálico y que como facilitador de la adhesión contienen óxidos de níquel, cobalto,  
15 antimonio, cerio, molibdeno o cobre, se seca y se cochura. Después se aplica en una segunda cochuración el esmalte de cobertura, que ha de proteger contra corrosión y al mismo tiempo ejercer su efecto estético.

Por razones económicas y ahorrativas de energía es,  
20 por lo tanto, interesante desarrollar procedimientos que permitan la cochuración del esmalte de imprimación y del esmalte de cobertura en un solo ciclo de cochuración común. Proposiciones para el esmaltado de dos capas en una sola cochuración se conocen, por ejemplo, por la publicación alemana DAS 1 621 405 y  
25 la patente US 2 602 758.

La patente US 2 602 758 parte del entonces estado de la técnica según el cual no parecía posible cochurar esmaltes de imprimación y de cochuración a iguales temperaturas. La característica esencial de la invención es el ajuste del esmalte de  
30 imprimación y de cobertura a la misma temperatura de cochuración, lo que esencialmente se ha de lograr mediante la medida

de seleccionar la capa de esmalte de imprimación muy delgada y la capa de esmalte de cobertura de grosor normal. Condición previa es además una calidad de chapas definida seleccionada. Esto tiene además la desventaja de que la aplicación por pulverización delgada exigida para el material de imprimación es un procedimiento muy difícil que no se puede casi aplicar en forma racional.

Por estas razones este procedimiento no ha hallado aplicación práctica hasta la fecha.

En la publicación alemana DAS 1 621 405 se describe un procedimiento en el que se emplea un lodo de esmalte de imprimación autoendurecible que se obtiene por adición de aluminatos de alcalino y de fosfatos alcalinos, alcalinotérreos o de metal pesado a la mezcla en el molino. Sobre éste se puede aplicar después de secar, sin ciclo de cochuración intermedio, el lodo del esmalte de cobertura. Si bien con este procedimiento se logran resultados excelentes existe, sin embargo, un interés en una ulterior simplificación del procedimiento evitando los altos aditivos que contienen aluminato y fosfato.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las fritas de esmalte usuales conocidas de los procedimientos de doble cochuración, sin aditivos conteniendo aluminato y fosfato se pueden cochurar en una sola cochuración con resultados excelentes si el esmalte de imprimación, antes de la aplicación del esmalte de cobertura se protege mediante medios de impregnación a base de silicona contra la recepción de agua del esmalte de cobertura. Según el modo de trabajo de la presente invención no se perturba el comportamiento reológico del lodo ni tampoco se observa una tendencia hacia la tixotropía, de manera que la aplicación se puede realizar mediante los procedimientos usuales,

tales como pulverización, riego o inmersión. Debido a la impregnación repeladora del agua, que no impide la humectación por el lodo del esmalte de cobertura, se evita el ulterior esponjamiento del bizcocho de esmalte de imprimación por recepción de agua del lodo del esmalte de cobertura y se evita una corrosión del sustrato de chapa. Por los aditivos de agente de impregnación necesarios en cantidades relativamente reducidas no se influencian las propiedades del esmalte, contrario a lo que sucede con los aditivos de fosfatos altos necesarios según el estado de la técnica. El agente de impregnación se puede agregar tanto al lodo del esmalte de imprimación con la mezcla del molino, como también sobre el bizcocho del esmalte de imprimación secado. Preferentemente se agregará a la mezcla en el molino para garantizar así una distribución lo más homogénea posible.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para el esmaltado en dos capas en una sola cochuración mediante aplicación del lodo del esmalte de cobertura sobre el bizcocho de esmalte de imprimación secado sin ningún ciclo de cochuración intermedio, que se caracteriza porque el esmalte de imprimación, antes de la aplicación del lodo del esmalte de cobertura, se impregna hidrofólicamente y después del secado se cochuran conjuntamente la capa de esmalte de imprimación y de cobertura.

Como agentes de impregnación hidrosolubles son adecuados los alquilsiliconatos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente los metilsiliconatos alcalinos. Así se le agregan al lodo del esmalte, para evitar un proceso de secado independiente, preferentemente a través de la mezcla del molino en concentraciones de hasta 7 partes en peso, preferentemente 0,4 hasta 2,5 partes en peso por 100 partes de frita. Un efecto ligeramente licueficador del agente de impregnación sobre el lodo de esmalte

se puede compensar mediante adición de 2 a 10 partes en peso de hidrato de silicato de calcio finísimamente distribuido y hasta 0,8 partes de hidrato de silicato de magnesio a la mezcla del molino.

5                   Agentes de impregnación asimismo adecuados son los poliorganosiloxanos solubles en disolventes orgánicos, preferentemente los polisiloxanos dimetílicos con longitudes de cadena hasta 5000 átomos de Si o en reticulación espacial, también en mezcla con siloxanos fenílicos. Tienen especial preferencia  
10 los dimetilpolisiloxanos conteniendo grupos SiH con longitudes de cadena de 5 a 100, muy especialmente 10 a 30 átomos de Si.

Estos se agregan a la mezcla del molino preferentemente ya como emulsiones acuosas, en caso dado bajo adición de agentes emulsionantes y/o en combinación con agentes de impreg-  
15 nación hidrosolubles. Son suficientes concentraciones de 3 partes en peso, preferentemente 0,3 a 1,5 partes en peso por 100 partes de frita en la mezcla del molino.

Los agentes de impregnación son por lo general solubles en todos los disolventes orgánicos usuales, tales como hidrocarburos, alcoholes, éteres, hidrocarburos clorados, éteres  
20 de petróleo, ésteres, aromatos, cetonas, etc.

Como emulsionantes entran en consideración los conocidos compuestos tensioactivos, tales como, por ejemplo, alquil-  
25 poliglicoléter o las sales alquifenildimetilamónicas.

Como agente de impregnación sólido se puede agregar metilsilsesquioxano finamente dispersado directamente a la mezcla del molino en cantidades de 0,3 a 5 partes en peso. Este se  
puede obtener de metilclorosilanos por toberización en atmósfera  
húmeda.

30                   Un método de trabajo ventajoso puede consistir también

en impregnar la galleta del esmalte de imprimación después del secado. Al emplear agentes de impregnación disueltos en disolventes orgánicos fácilmente volátiles no es necesario, al trabajar en forma anhídoro, ningún ulterior ciclo de calefacción para secar antes de la aplicación del lodo de esmalte de cobertura.

Una limitación está aquí dada solamente por el peligro de inflamación de los disolventes en el proceso de esmaltado (instalaciones protegidas contra explosión).

Los esmaltados obtenidos según la presente invención no se diferencian ni por su adhesión sobre el sustrato ni en cualquier otra propiedad de los esmaltados obtenidos según el procedimiento de doble cochuración clásico. En especial se pueden emplear sin ulterior modificación las fritas conocidas de los procedimientos de doble cochuración.

Se dispone así por primera vez de un procedimiento para el esmaltado de dos capas en un solo proceso de cochuración para su empleo en gran escala industrial universal.

Los ejemplos a continuación sirven para explicar el procedimiento de la presente invención:

Ejemplos 1-12

Fritas de esmalte de imprimación comerciales, de la composición química según la tabla 2, aditivos al molino y agentes de impregnación correspondientes a la tabla 1 a continuación, lodos de esmalte de imprimación 1 a 4, se molturaron en un molino de bola a una finura que queda definida por un residuo inferior a un 5 % sobre un tamiz de 3600 mallas/cm, y se pulveriza sobre chapas de acero tratadas previamente por el procedimiento de decapado usual convencional para el esmaltado de imprimación-cobertura que se describe en la disertación "Die Vorbehandlung von Stahlblechen", tabla 5, procedimiento 1,

publicado en Techn. Information Nr. 6, página 8 (1974), editado por Bayer Rickmann GmbH, Köln-Kalk, y se seca a temperaturas entre 70 y 120°C.

5 Sobre las cuatro galletas de esmalte de imprimación se aplicaron en cada caso un lodo de esmalte blanco y un lodo de esmalte transparente usual bajo adición de colorantes, se secó y se cochuró junto con el esmalte de imprimación impregnado en la forma usual durante tres minutos a 820°C. El lodo de esmalte blanco (ejemplo 1-4) se obtuvo por molturación de una  
10 frita de la composición química 44 % de SiO<sub>2</sub>, 17 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,5 % de Na<sub>2</sub>O, 7,8 % de K<sub>2</sub>O, 1 % de Li<sub>2</sub>O, 1,2 % de ZrO<sub>2</sub>, 19 % de TiO<sub>2</sub>, 1,2 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 1,3 % de F' con aditivos de molino de 3,5 partes de arcilla, 1,5 partes de SiO<sub>2</sub> altamente disperso, 0,3 partes de Na<sub>3</sub>AlO<sub>2</sub>, 0,2 partes de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 45 partes de agua  
15 por 100 partes de frita (% en peso y partes en peso).

El lodo de esmalte transparente se molturó empleando una frita de la composición 53 % de SiO<sub>2</sub>, 10,3 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 % de Na<sub>2</sub>O, 4,3 % de K<sub>2</sub>O, 4,1 % de CaO y 1,8 % de F' bajo adición de 4 partes de arcilla, 0,1 partes  
20 de NaBF<sub>4</sub>, 40 partes de agua y 4 partes de colorante por 100 partes de frita. Como cuerpos colorantes se emplearon cuerpos colorantes de rutilo (ejemplos 5-8) y sulfoselenida de calcio (ejemplos 9-12).

Los esmaltados estaban libres de grietas y no presentaban tendencia a la formación de ampollas. Mediante ensayos de impacto no se pudo apreciar ningún soldado de los sustratos de chapa de acero.

Ejemplo 13:

30 Sobre una galleta de esmalte de imprimación correspondiente a la tabla a continuación, lodo de esmalte de imprima-

5 ción N° 5, se aplicó un lodo para esmaltes de cobertura auto-  
limpiadores por molturación de una frita de la composición  
44,4 % de  $\text{SiO}_2$ , 3,4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1,5 % de  $\text{LiO}$ ,  
14 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , 5,8 % de  $\text{CaO}$ , 6,8 % de  $\text{BaO}$ , 0,2 % de  
CoO, 0,9 % de  $\text{NiO}$  y 4,0 % de F' bajoadición de 230 partes de  
ilmenita, 20 partes de arcilla, 0,7 parte de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y  
165 partes de agua y se procedió conforme a los ejemplos ante-  
riores.

10 Tampoco aquí se pudo apreciar ninguna influencia  
negativa del agente de impregnación.

Tabla 1:

Partes en peso		Lodo de esmalte de imprimación N°:				
		1	2	3	4	5
5	Frita A	25	25	20	20	30
	B	25	25	20	20	40
	C	50	50	40	40	30
	D	---	---	20	20	---
Aditivos del molino:						
10	SiO <sub>2</sub> partes en peso	15	15	15	15	---
	Arcilla	---	---	---	---	7
	NaNO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	---
	NaAlO <sub>2</sub>	1,1	---	0,8	0,8	0,2
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	---	0,3	---	---	0,1
	15 Feldespato potásico	---	5,0	---	---	---
	Hidrato de Mg-silicato	0,3	0,2	0,3	0,3	---
	Hidrato de Ca-silicato	3,5	3,5	3,5	3,5	---
	H <sub>2</sub> O	40	40	40	40	40
Agente de impregnación:						
20	CH <sub>3</sub> (HCH <sub>3</sub> SiO) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	---	---	0,7	0,2	1
	CH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> SiONa	1,2	1	---	0,17	---

Tabla 2:

Partes en peso	Frita			
	A	B	C	I,
SiO <sub>2</sub>	47,8	46,2	37	47
5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	7	4,2	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	15	20	6
Na <sub>2</sub> O	19	14	16	18
K <sub>2</sub> O	3	3	4	2
CaO	5,2	6,6	10,2	10
10 NiO	1,3	0,4	1,6	1
CoO	0,3	0,5	0,5	0,2
MnO	---	---	---	1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	2,1	0,6	2
BaO	---	1,6	4	6
15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	2	---	0,4
CuO	---	---	0,4	---
F <sup>-</sup>	1,5	2,4	4,9	6,4

NOTA .-

20 Describa 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el esmaltado en dos capas en una sola cochuración, caracterizado porque comprende en una primera etapa, aplicar sobre el substrato a esmaltar un lodo de esmalte de imprimación y secarlo seguidamente, al tiempo que se impregna la galleta de esmalte con un medio de impregnación repelente del agua a base de siliconas, en una segunda etapa depositar sobre la galleta de esmalte de imprimación, sin cochuración intermedia, un lodo de esmalte de cobertura seguido de secado y, finalmente, cocer el esmalte de imprimación y de cobertura en una sola cochuración.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de impregnación son alquilsiliconatos alcalinos y/o alcalinotérreos hidrosolubles.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de impregnación es metilsiliconato alcalino hidrosoluble.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el agente de impregnación hidrófobo se aplica en concentraciones de 7 partes en peso, preferentemente 0,4 a 2,5 partes en peso por 100 partes de frita a la mezcla del molino.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de impregnación repelidor del agua son poliorganosiloxanos solubles en disolventes orgánicos.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 5, caracterizado porque los agentes de impregnación repelidor del agua son dimetilpolisiloxanos conteniendo grupos SiH con longitudes de cadena de 5 a 100, preferentemente 10 a 30 átomos de Si en concentraciones de hasta 3 partes en peso, preferentemen-

te 0,3 hasta 1,5 partes por 100 partes de frita con la mezcla del molino.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 5, caracterizado porque los agentes de impregnación repeledor del agua son dimetilpolisiloxanos con longitudes de cadena hasta 5000 átomos de Si o en reticulación espacial también en mezcla con fenilsiloxanos, en concentraciones de 0,3 a 3 partes en peso por 100 partes de frita, en caso dado como emulsión acuosa, con la mezcla del molino.

10 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se aplican en combinación agentes de impregnación hidrosolubles y solubles en disolventes orgánicos.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de impregnación repeledor de agua se le agregan a la mezcla en el molino metilsilsesquioxano sólido altamente disperso en concentraciones de 0,3 a 5 partes por 100 partes de frita.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de impregnación repeledor de agua se aplica disuelto en un disolvente orgánico y anhídrico sobre la galleta de esmalte de imprimación secado y no es necesario un ulterior ciclo de calentamiento para el secado del agente de impregnación antes de la aplicación del lodo del esmalte de  
25 cobertura.

11.- Procedimiento para el esmaltado en dos capas en una sola cochuración, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

