

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 738**

51 Int. Cl.:

C23C 22/44 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2011 PCT/EP2011/050583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2011 E 11701776 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2529041**

54 Título: **Procesos de pretratamiento de pintura con bajo impacto ambiental, como una alternativa a los tratamientos de fosfatación convencionales**

30 Prioridad:

26.01.2010 IT MI20100094

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.01.2018

73 Titular/es:

QUAKER CHEMICAL S.R.L. (100.0%)

Via Carlo Porta 49/56

20064 Gorgonzola (MI), IT

72 Inventor/es:

DAMIANI, MATTEO y

CALDANA, CLAUDIO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 651 738 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procesos de pretratamiento de pintura con bajo impacto ambiental, como una alternativa a los tratamientos de fosfatación convencionales

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procesos de tratamiento de fosfatación aplicables para diversos fines, tales como la protección anticorrosión antes del engrase o encerado, la protección anticorrosión antes de la pintura (carrocería del vehículo, electrodomésticos y similares), la reducción de las tensiones en la deformación en frío de los productos semiacabados (estirado de tubos, alambres, extrusiones y similares), reducción de la fricción entre superficies deslizantes (fosfatación de manganeso) y aislamiento eléctrico.

10

15 Cualquiera que sea el propósito para el que se utiliza, el proceso comprende varias etapas y las reacciones que tienen lugar comprenden dos pasos principales.

20 La reacción comienza con un ataque ácido sobre el hierro, que pasa a la solución en forma de iones, por medio de un mecanismo electroquímico que comprende la reacción del ánodo de la oxidación del hierro y una reacción catódica simultánea del desarrollo del hidrógeno molecular. Como resultado de este ataque, la concentración de iones de hidrógeno disminuye (el pH aumenta) en la capa límite de difusión (unos pocos micrómetros) cerca de las zonas microcatódicas, porque cuanto más aumenta el valor del pH, menor es la solubilidad de los fosfatos. Los fosfatos menos solubles comienzan a precipitar en estas zonas y se forman pequeños cristales de fosfato de zinc (o hierro, zinc-hierro, zinc-calcio o similares) después de unos pocos segundos (menos de 10). Los núcleos iniciales se agrandan, pero no aumentan en número.

25 **Técnica anterior**

La fosfatación es el pretratamiento más extendido utilizado en los metales antes de pintar. Aunque está diseñado específicamente para el hierro, acero al carbono y superficies galvanizadas, también se puede aplicar con éxito al aluminio, especialmente en los casos en los que ese metal debe tratarse junto con otros en la misma fábrica.

30 Antes de pintar un metal, casi siempre se necesita un pretratamiento para eliminar la grasa y el aceite de protección, lubricantes de diversos tipos, óxidos y calamina, polvo, materiales no consolidados y similares. La pintura no siempre se puede aplicar si la superficie del metal está contaminada por residuos alcalinos que proceden, por ejemplo, del desengrasado alcalino que no se enjuaga a fondo.

35 En el caso de las superficies de hierro, también es necesario garantizar que, después de dicha limpieza, la superficie no se vuelva a oxidar en el corto tiempo transcurrido entre el pretratamiento y la pintura. Si se usa un disolvente de limpieza, no se produce el problema de la reoxidación; sin embargo, puede ocurrir cuando la descontaminación se realiza en fase acuosa.

40 Con el objetivo del pretratamiento, las propiedades que debe poseer una pintura después de la aplicación a un sustrato determinado se pueden dividir en dos clases:

- 45
- mecánicas, asociadas con la adherencia entre la pintura y la superficie, incluso en caso de deformación del metal básico (adhesión, flexión, estirado y resistencia al impacto);
 - anticorrosivas, asociadas a la resistencia a la propagación de la corrosión debajo de la película.

50 En la práctica, por lo tanto, el pretratamiento no debería empeorar (y si es posible mejorar) las propiedades mecánicas del metal y debería mejorar sus propiedades anticorrosivas lo máximo como sea posible: la fosfatación es ideal para ambos propósitos.

55 En cuanto a las propiedades mecánicas, los recubrimientos deben ser lo más delgados posible, ya que los pesos elevados del recubrimiento pueden provocar que la película de pintura se desprenda por la acción de la tensión, como por ejemplo, la flexión o el estiramiento del sustrato metálico.

60 No existe una correlación entre la resistencia a la corrosión y el peso del revestimiento; más bien, la eficacia anticorrosión se correlaciona con la porosidad y el contenido de metales distintos del zinc (hierro, manganeso y níquel) en el recubrimiento.

65 En cuanto a la porosidad, parece lógico que cuanto mayor sea la superficie metálica expuesta a la capa de pintura (que también es porosa), más fácilmente se puede producir corrosión.

El contenido de hierro, manganeso y níquel del recubrimiento también afecta a su solubilidad en álcalis: el fosfato de zinc, un metal anfótero, es fácilmente soluble en sosa cáustica, mientras que los fosfatos de hierro, manganeso y níquel son insolubles, o menos y más lentamente solubles en el mismo.

En la práctica industrial, dos tipos principales de procesos han sido de uso generalizado durante un tiempo:

1. Fosfatación cristalina, constituida por fosfatos de zinc, se usa solo cuando el producto pintado será luego sometido a ambientes altamente corrosivos, principalmente en los sectores del automóvil y de los electrodomésticos.

2. Fosfatación amorfa constituida por fosfatos de hierro, también llamada fosfatación alcalina debido a la composición de la solución (a base de fosfatos alcalinos ácidos) o fosfodesengrasado, en vista de la acción doble de la solución (fosfatación y eliminación de grasa); el nivel de protección contra la corrosión ofrecido, aunque menos que el obtenido con la fosfatación cristalina, sigue siendo muy bueno y el rendimiento generalmente es altamente aceptable, a menos que los productos estén diseñados para su uso en ambientes particularmente corrosivos.

La elección entre los dos tratamientos previos supone un compromiso entre la calidad y los costes económicos y medioambientales: en la práctica industrial, la fosfatación cristalina se utiliza principalmente en las industrias del automóvil y los electrodomésticos; los otros productos ferrosos, galvanizados y, en menor medida, de aluminio se pretratan antes de pintar mediante fosfatación amorfa. Una característica importante de este último proceso es la posibilidad de añadir una mezcla adecuada de tensioactivos al producto de fosfatación, de modo que la superficie metálica se limpie y fosfate en un único tratamiento. Los tensioactivos facilitan la eliminación de aceites y grasas que puedan estar presentes, preparando así la superficie metálica para el contacto con la solución de fosfatación. Su elección debe tener en cuenta el tipo de aplicación propuesta: no deben producir espuma si se van a utilizar en un sistema de pulverización, mientras que esta limitación no se aplica a aplicaciones con lanza o de inmersión.

El mecanismo químico es el mismo para ambos tipos de procesos, como se describió anteriormente.

Todos los baños modernos de fosfatación de zinc consisten en fosfato ácido de zinc y aceleradores (agentes oxidantes), además de varios aditivos; debido a la acción de los aceleradores y al efecto de la despolarización de los metales, el hidrógeno molecular que se forma en el cátodo se reoxida inmediatamente a iones, restaurando así la acidez local del baño y garantizando la duración del proceso.

Un baño de fosfatación amorfo generalmente contiene fosfato monosódico, ácido fosfórico libre en pequeñas cantidades para mantener el pH en el intervalo requerido de valores, tensioactivos, aceleradores y aditivos. El pH de los baños es mucho mayor que el típico de la fosfatación cristalina, porque la precipitación de fosfato ferroso neutro, que tiene lugar a expensas del ion fosfórico de la solución y del hierro que se origina en la superficie del metal, requiere condiciones ligeramente ácidas.

En la fosfatación amorfa, especialmente en el caso de la aplicación de pulverización o lanza, el acelerador juega un papel ligeramente diferente al del "oxidante" como en el caso de la fosfatación cristalina. En estas aplicaciones, la oxidación del hierro de bivalente a trivalente todavía tiene lugar a través del oxígeno en el aire y el acelerante actúa principalmente como catalizador frente a la reacción de formación del revestimiento; en otras palabras, su mecanismo operativo no necesariamente depende directamente del poder oxidante

Técnica anterior

Las patentes relacionadas con el campo de la invención incluyen las siguientes:

➤ WO 98/20186 A1

La patente divulga un baño de conversión capaz de tratar una variedad de metales diferentes, que contiene complejos de fluoruro (preferiblemente fluoruro de zirconio y/o titanio), fluoruros libres, fosfatos, ácido cítrico (utilizado como agente quelante), hidroxilamina, agentes oxidantes seleccionados de compuestos aromáticos de nitrógeno (ácido paranitrobencenosulfónico y/o su sal de sodio) y sales solubles de ácido molibdico, uno o más tensioactivos, un agente hidrotópico y un agente antiespumante.

La patente no hace referencia a inhibidores diseñados para prevenir la aparición de fenómenos oxidativos durante paros accidentales o intencionados de la línea de producción; tanto la hidroxilamina como el ácido molibdico se describen de hecho como aceleradores del proceso, no como inhibidores de la corrosión, una función para la cual ninguno de los dos compuestos está diseñado.

No se mencionan los sistemas específicos que pueden limitar la cantidad de lodo: la única referencia es al ácido cítrico, utilizado como agente secuestrante y comparado con el ácido glucónico. Con respecto al color del recubrimiento de superficie obtenido, la patente establece que "la capa de revestimiento de conversión producida por esta realización a menudo es difícil de detectar visualmente..." (página 5, línea 24).

➤ WO 03/100130 A2

Esta patente también divulga un baño de conversión capaz de tratar una variedad de metales diferentes, que contienen complejos de fluoruro (preferiblemente fluoruros de zirconio y/o titanio), fluoruros y fosfatos libres. Los nuevos elementos introducidos son, por un lado, el tanino (o ácido tánico) y, por otro lado, uno o más silanos, seleccionados de un amplio rango. Se puede considerar un disacárido para aumentar la vida útil del baño, pero solo se usa en esta patente por su acción reductora [0034].

No se menciona en la patente la necesidad de la presencia de inhibidores específicos, agentes secuestrantes o sistemas capaces de reducir el lodo de la reacción; esta omisión se confirma por el hecho de que ningún componente del baño puede realizar ninguna de dichas funciones. Igualmente, no se menciona el problema de la posible coloración de la película de conversión superficial obtenida.

5 > DE 10 2007 057185 A1

La patente se refiere a un proceso de prepintado sin cromo para superficies ferrosas, diseñado específicamente para radiadores, a base de fluoruros de zirconio y/o titanio complejos e iones de fosfato en proporciones de mezcla precisas.

10 Esta patente no hace mención a la necesidad de inhibidores específicos, agentes secuestrantes o sistemas capaces de reducir el lodo de la reacción; esta omisión se confirma por el hecho de que ninguno de los componentes del baño puede realizar ninguna de estas funciones (la polivinilpirrolidona a la que se hace referencia no es ni un inhibidor de la corrosión ni un agente secuestrante).

Igualmente, no se menciona el problema de la posible coloración de la película de conversión superficial obtenida.

15 > US 2009/0274926 A1

Esta patente se refiere a un proceso sin cromo diseñado solo para el sector de revestimientos de bobina y acero galvanizado. Divulga un baño de pretratamiento que consiste en compuestos resinosos con una estructura química particular, resinas de uretano catiónicas, compuestos de vanadio y zirconio, fosfatos y ácido mineral (ácido fluorhídrico, acético, nítrico o sulfúrico).

20 No se hace referencia a la posible coloración del revestimiento de conversión, al problema del lodo de la reacción y su contención ni a la necesidad de inhibidores específicos y agentes secuestrantes específicos.

> US 2007/068602 A1

Esta patente divulga un baño diseñado para usarse en el tratamiento de conversión superficial de material ferroso solamente, que tiene un bajo contenido de fosfato y contiene circonio, vanadio y fluoruros.

25 Una vez más, no se hace referencia a la posible coloración del recubrimiento de conversión, el problema del lodo de la reacción y su contención, ni a la necesidad de inhibidores específicos. La única referencia a la presencia de agentes quelantes y/o secuestrantes se encuentra en el párrafo [0019], que afirma expresamente: "estos componentes incluyen agentes quelantes para acondicionar la solución acuosa", sin entrar en detalles más específicos sobre su función; los dos ejemplos dados se refieren al pentaacetato de trietilentriamina pentasódico y al EDTA, respectivamente.

Descripción de la invención

35 La invención se refiere a un proceso de fosfatación para tratamientos de superficie de prepintado multimetálicos que, con diferentes procedimientos de aplicación, proporciona una alternativa a los procesos de fosfatación de zinc y procesos de fosfodesengrasado tradicionales.

El proceso de la invención ofrece, para ambas aplicaciones:

- 40
- Bajo impacto ambiental, debido a la eliminación de metales pesados;
 - Simplificación del proceso en términos de ingeniería, debido a la drástica reducción en el número de etapas requeridas;
 - Ahorro de energía, en vista de la posibilidad de trabajar a temperaturas de operación más bajas;
 - Una reducción en la cantidad de productos implicados en el tratamiento;

45

 - Una reducción drástica, estimada en un mínimo del 90 %, en la cantidad de lodo de la reacción, que es muy friable y, en consecuencia, más fácil de eliminar;
 - Una reducción en los depósitos/incrustaciones en los tubos de alimentación e intercambiadores de calor;
 - La formación de una capa de conversión coloreada que da a los operarios en la línea de producción una idea inmediata en tiempo real de la operación de la línea, sin necesidad de esperar a los resultados de pruebas destructivas.

50

Este aspecto parece ser particularmente importante y constituye una innovación importante en comparación con otros productos alternativos a los productos convencionales de fosfatación de zinc y fosfodesengrasado utilizados actualmente, allanando el camino para su uso industrial. Mientras que los productos convencionales, debido al color adquirido por la capa de conversión obtenida, inmediatamente muestran si la calidad del recubrimiento es buena o no, los productos alternativos aplicados hasta la fecha en las líneas de producción industrial dan un recubrimiento incoloro o ligeramente amarillento, cuyo color se puede confundir fácilmente con óxido, lo que significa que es muy difícil, si no imposible, evaluar la calidad correctamente.

60 El proceso de acuerdo con la invención por lo tanto produce una reducción significativa en los costos de operación, una mayor seguridad operativa y es más favorable al medio ambiente.

El proceso puede aplicarse mediante pulverización o inmersión a todo tipo de sustrato, como acero laminado en frío (CRS), acero electrolgalvanizado (EG), acero galvanizado en caliente (HDG) o aluminio (AL) y es compatible con la aplicación posterior de todos los principales procesos de pintura ahora conocidos (electroforesis, pinturas en polvo y

pinturas líquidas).

El rendimiento mecánico y la resistencia a la corrosión de estos productos son al menos comparables a los obtenidos con ciclos convencionales.

5 En una primera realización de la misma, la invención proporciona un proceso que reemplaza la fosfatación de zinc, que comprende:

- 10 a) una etapa de desengrasado alcalino del artículo a fosfatar;
- b) un primer lavado con agua corriente;
- c) un segundo lavado con agua desmineralizada;
- d) un tratamiento de conversión en un baño que contiene sales de zirconio, fosfatos, complejos de fluoruro, amoníaco, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un acelerador del proceso, al menos un agente secuestrante y compuestos de vanadio y, opcionalmente compuestos de titanio;
- 15 e) un lavado final antes del tratamiento del artículo en el horno.

El desengrasado (etapa a) sirve para eliminar todo rastro de aceites, grasas, pasta limpiadora, óxidos y otras impurezas de la superficie de la bobina, a fin de dejar una superficie de metal perfectamente limpia lista para tratamientos posteriores.

20 Normalmente, dicho desengrasado se realiza con productos líquidos en solución acuosa a un pH alcalino (10-14). La concentración de uso está entre 1 % y 10 %, y la temperatura del baño de trabajo entre 50 °C y 70 °C, para un tiempo de tratamiento de entre 30 y 120 segundos.

25 El baño desengrasante contiene generalmente de 2 a 20 g/l de KOH o NaOH, de 2 a 20 g/l de P₂O₅, de 200 a 3000 ppm de tensioactivos y de 1 a 10 g/l de aditivos secuestrantes.

El P₂O₅ está presente en forma de ortofosfatos de sodio o potasio (fosfato monosódico, disódico o trisódico) o polifosfatos (tripolifosfato o pirofosfato neutro).

30 Los tensioactivos usados más comúnmente se seleccionan de alcoholes grasos etoxilados y/o etoxipropoxilados con cadenas de alcohol C9-C11, C12-C13 o C12-C18, con diferentes grados de etoxipropoxilación.

35 Los aditivos secuestrantes se seleccionan preferiblemente de ácido nitriloacético, gluconato sódico, ácido glucónico, ácido etilendiaminotetraacético disódico, ácido etilendiaminotetraacético trisódico, fosfonatos, acrilatos y poliacrilatos.

El lavado con agua corriente (etapa b) sirve para eliminar todo rastro de la etapa anterior; la temperatura normalmente está entre 30 °C y 60 °C, con tiempos que varían entre 15 y 60 segundos.

40 El lavado con agua desmineralizada (etapa c) completa la acción del paso anterior y las condiciones de operación son las mismas; la temperatura oscila entre 30 °C y 60 °C durante períodos de 15 a 60 segundos.

45 El tratamiento de conversión (etapa d) es la característica distintiva de la invención. Por lo general, se realiza a una temperatura de entre 15 °C y 50 °C, en tiempos comprendidos entre 20 y 120 segundos, dependiendo de la velocidad de la línea, el tipo de aplicación (pulverización o inmersión) y la calidad/reactividad del metal. El tratamiento se realiza normalmente con el baño descrito anteriormente, a base de sales de zirconio y fosfatos con un pH de entre 4 y 5, utilizado en concentraciones de entre 10 y 30 g/l.

50 Las sales de zirconio están generalmente presentes en concentraciones de 100 a 5000 mg/l, y se seleccionan preferiblemente entre ácido fluorozircónico, carbonato de amonio zirconio y fluorozirconato de potasio.

Los fosfatos, normalmente presentes en concentraciones de 10-500 mg/l, son ortofosfatos de amonio (fosfato monosódico, disódico o trisódico) o polifosfatos (tripolifosfato o pirofosfato neutro).

55 Los complejos de flúor están presentes en concentraciones de 100-10000 mg/l, mientras que el amoníaco está presente en concentraciones de 100-1000 ppm.

60 Los compuestos de titanio comprenden, por ejemplo, ácido fluorotitanico, oxalato de titanio, óxido de titanio y fluorotitanato de potasio y pueden estar presentes en concentraciones de 100-5000 mg/l. El inhibidor de la corrosión es una amina ramificada, un derivado de alquino, un derivado de tiourea o sales de vanadio, molibdeno o antimonio. El vanadio, el molibdeno y el antimonio pueden usarse en concentraciones de entre 10 y 10000 mg/l. Los otros inhibidores pueden estar presentes en concentraciones de 100-500 ppm. El inhibidor de la corrosión tiene la función básica de prevenir la aparición de fenómenos oxidativos durante paros accidentales o intencionales de la línea de tratamiento. El acelerador de proceso es normalmente un compuesto donante de NO₃ inorgánico, como nitrato de amonio o compuestos orgánicos de nitrógeno como nitroguanidina o derivados de benceno, usados solos o

mezclados, en concentraciones de 100-1500 ppm.

El sistema que limita la cantidad de lodo y lo hace friable, y por lo tanto fácilmente eliminable, consiste en una combinación adecuadamente equilibrada de un polisacárido y un glicol.

5 Los agentes secuestrantes se seleccionan entre los especificados anteriormente para el baño de desengrasado, a concentraciones de 10-5000 ppm.

10 La morfología del recubrimiento de fosfato obtenido, que consiste principalmente en fosfatos de zirconio y/o titanio, es compacta, uniforme y muy insoluble. Dependiendo del tipo de aplicación (pulverización o inmersión) y el tipo de metal, el espesor de la capa de recubrimiento de fosfato puede oscilar entre 50 y 200 nm y el color de la capa puede variar de amarillo iridiscente a rojo o azul oscuro.

15 En una segunda realización de la misma, la invención proporciona un proceso que reemplaza el fosfodesengrasado, que comprende:

- a) un tratamiento de conversión en un baño que contiene sales de zirconio, fosfatos, complejos de fluoruro, amoníaco, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un acelerador del proceso, al menos un agente secuestrante, al menos un tensioactivo y compuestos de vanadio y opcionalmente compuestos de titanio;
- 20 b) un lavado con agua corriente;
- c) un lavado con agua desmineralizada antes del tratamiento del artículo en el horno.

25 La etapa a) es similar a la etapa d) descrita anteriormente, en términos de los componentes y sus concentraciones, con la única diferencia de que el baño de conversión también contiene al menos un agente tensioactivo capaz de eliminar trazas de aceites, grasas, pasta limpiadora, óxidos y otras impurezas de la superficie del material. Se pueden usar convenientemente los mismos tensioactivos que se describen anteriormente para la etapa de desengrasado.

30 De forma similar, las etapas de lavado b) y c) se realizan en las mismas condiciones que para las etapas de lavado correspondientes del proceso de sustitución de fosfatación de zinc descrito anteriormente.

La invención se describe con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 – Sustitución de procesos de fosfatación de zinc

35

Desengrasado

| Elemento | Concentración |
|---|---------------|
| KOH | 4 g/l |
| P ₂ O ₅ del pirofosfato de potasio neutro | 5 g/l |
| Tensioactivos con cadena C9-C11 + 5 y 6 moles de OE | 500 ppm |
| Gluconato de sodio | 3 g/l |
| Concentración de uso del producto | 3 - 5 % |
| Temperatura | 50 - 60 °C |
| Tiempo de tratamiento | 30 segundos |
| Presión de pulverización | 2 bar |

Primer lavado

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Agua corriente renovada continuamente | - |
| Temperatura | 30 °C |
| Tiempo de tratamiento | 30 seg |
| Presión de pulverización | 2 bar |

40

Segundo lavado

| | |
|---|--------|
| Agua desmineralizada renovada continuamente | - |
| Temperatura | 30 °C |
| Tiempo de tratamiento | 30 seg |
| Presión de pulverización | 2 bar |

Tratamiento de conversión

| Elemento | Concentración |
|--|---------------|
| Zr (del ácido fluorozircónico) | 500 mg/l |
| P ₂ O ₅ (del fosfato de amonio dibásico) | 25 mg/l |
| NH ₃ | 50 ppm |
| Fluoruros totales | 200 ppm |

| Elemento | Concentración |
|----------------------------------|---------------|
| Acelerador orgánico de nitrógeno | 750 ppm |
| Hexametilentriamina (inhibidor) | 300 ppm |
| Mezcla de polisacárido/glicol | 1000 ppm |
| Fosfonato | 1000 ppm |
| Sales de vanadio | 10 ppm |

| | |
|--|----------|
| Concentración de uso del producto de inmersión | 3 % |
| Concentración de uso del producto de pulverización | 1 % |
| Temperatura | Ambiente |
| Tiempo de tratamiento de pulverización | 20 seg. |
| Tiempo de tratamiento de inmersión | 60 seg. |
| pH | 4,5 |

Ejemplo 2 – Sustitución de procesos de fosfodesengrasado

5

| Tratamiento de conversión | |
|---|---------------|
| Elemento | Concentración |
| Zr (del ácido fluorozircónico) | 500 mg/l |
| P ₂ O ₅ (del fosfato de amonio dibásico) | 25 mg/l |
| NH ₃ | 50 ppm |
| Fluoruros totales | 200 ppm |
| Acelerador orgánico de nitrógeno | 750 ppm |
| Hexametilentriamina | 300 ppm |
| Fosfonato | 1000 ppm |
| Tensioactivos con cadena C9-C11 + 4-5 moles de OE/5-4 moles de OP | 300 ppm |
| Mezcla de polisacárido/glicol | 500 ppm |
| Sales de vanadio | 10 ppm |
| Concentración de uso del producto de pulverización | 1 a 3 % |
| Temperatura | 30 a 50 °C |
| Tiempo de tratamiento | 120 seg. |
| pH | 4,5 |

Primer lavado

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Agua corriente renovada continuamente | - |
| Temperatura | 30 °C |
| Tiempo de tratamiento | 30 seg |
| Presión de pulverización | 2 bar |

Segundo lavado

| | |
|---|--------|
| Agua desmineralizada renovada continuamente | - |
| Temperatura | 30 °C |
| Tiempo de tratamiento | 30 seg |
| Presión de pulverización | 2 bar |

10

Ejemplo 3 – Ensayos y resultados de laboratorio

Las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo para comparar los resultados obtenidos con los de los ciclos convencionales.

15

Se probaron placas de acero laminado en frío (CRS), acero electrogalvanizado (EG), acero galvanizado en caliente (HDG) y aluminio (AL); después de los ciclos, fueron pintados con 2 tipos de pintura para ambos casos de pretratamiento, de acuerdo con las condiciones normales de aplicación industrial.

20

Las placas tratadas y pintadas se sometieron a pruebas de resistencia a la corrosión en una cámara de niebla salina (niebla), de acuerdo con la norma ASTM B117. Los paneles en los que se realizó un corte transversal profundo hasta el metal de base, con bordes protegidos, se inspeccionaron para detectar la aparición de los primeros signos de corrosión.

25

Para mayor comodidad, la Tabla 1 muestra las formas en que se distinguieron los diversos ciclos probados. Los resultados obtenidos se expresan como horas de exposición en la cámara de niebla salina hasta la aparición de los primeros signos de oxidación, como la subcorrosión o la descamación de la pintura a una distancia > 1 mm desde el corte.

Tabla 1

| PROCESO | SUSTRATO | PINTURA | CÓDIGO | RESULTADOS |
|--|----------|---------|--------|------------|
| Proceso de pulverización convencional con fosfatación de zinc | CRS | 1 | ZSTC1 | 700 |
| | | 2 | ZSTC2 | 850 |
| | EG | 1 | ZSTE1 | 1000 |
| | | 2 | ZSTE2 | 1000 |
| | HDG | 1 | ZSTH1 | 800 |
| | | 2 | ZSTH2 | 800 |
| | AL | 1 | ZSTA1 | 1000 |
| | | 2 | ZSTA2 | 1000 |
| Proceso alternativo al proceso de pulverización convencional con fosfatación de zinc | CRS | 1 | ZSIC1 | 700 |
| | | 2 | ZSIC2 | 900 |
| | EG | 1 | ZSIE1 | 1000 |
| | | 2 | ZSIE2 | 1000 |
| | HDG | 1 | ZSIH1 | 800 |
| | | 2 | ZSIH2 | 800 |
| | AL | 1 | ZSIA1 | 1000 |
| | | 2 | ZSIA2 | 1000 |
| Proceso de inmersión convencional con fosfatación de zinc | CRS | 1 | ZDTC1 | 700 |
| | | 2 | ZDTC2 | 850 |
| | EG | 1 | ZDTE1 | 1000 |
| | | 2 | ZDTE2 | 1000 |
| | HDG | 1 | ZDTH1 | 800 |
| | | 2 | ZDTH2 | 800 |
| | AL | 1 | ZDTA1 | 1000 |
| | | 2 | ZDTA2 | 1000 |
| Proceso alternativo al proceso de inmersión convencional con fosfatación de zinc | CRS | 1 | ZSIC1 | 700 |
| | | 2 | ZSIC2 | 900 |
| | EG | 1 | ZSIE1 | 1000 |
| | | 2 | ZSIE2 | 1000 |
| | HDG | 1 | ZSIH1 | 800 |
| | | 2 | ZSIH2 | 800 |
| | AL | 1 | ZSIA1 | 1000 |
| | | 2 | ZSIA2 | 1000 |
| Proceso de pulverización convencional de fosfodesengrasado | CRS | 1 | FTC1 | 500 |
| | | 2 | FTC2 | 600 |
| | EG | 1 | FTE1 | 600 |
| | | 2 | FTE2 | 600 |
| | HDG | 1 | FTH1 | 700 |
| | | 2 | FTH2 | 750 |
| | AL | 1 | FTA1 | 600 |
| | | 2 | FTA2 | 600 |
| Proceso alternativo al proceso de pulverización convencional con fosfatación de zinc | CRS | 1 | FIC1 | 700 |
| | | 2 | FIC2 | 900 |
| | EG | 1 | FIE1 | 800 |
| | | 2 | FIE2 | 800 |
| | HDG | 1 | FIH1 | 800 |
| | | 2 | FIH2 | 800 |
| | AL | 1 | FIA1 | 600 |
| | | 2 | FIA2 | 600 |

En vista de los resultados obtenidos, los dos procesos alternativos se probaron adicionalmente para evaluar la cantidad de lodo formado, que se comparó, una vez más, con la obtenida en los procesos convencionales correspondientes. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

5

Tabla 2

| PROCESO | CANTIDAD DE LODOS Valores no absolutos, sino relativos |
|--|---|
| Fosfatación de zinc convencional | 100 |
| Proceso alternativo al proceso de fosfatación de zinc convencional | 15 |
| Fosfodesengrasado convencional | 100 |
| Proceso alternativo al proceso de fosfodesengrasado convencional | 10 |

Evaluación de beneficios técnicos y económicos

5 Cuando se realizaron las pruebas de laboratorio y se evaluaron objetivamente los excelentes resultados, fue necesario garantizar que después de la industrialización, el proceso garantizara el mismo rendimiento en la línea de producción.

10 Para este fin, el producto de acuerdo con la invención se probó de manera confidencial, durante un período requerido para evaluar sus beneficios reales, en dos líneas de producción en el campo de los electrodomésticos; el primero usó la fosfatación tricatómica multimetálica con zinc y el segundo usó el fosfodesengrasado multimetálico normal.

En todos los casos, se encontró que en comparación con los ciclos convencionales:

- 15 • la calidad de los productos tratados fue igual, sino mejor;
- hay una reducción real del 90 % en el lodo en la línea de producción, que en ambos casos se eliminó muy fácilmente, sin problemas;
- la capa de conversión coloreada les da a los operadores una idea del funcionamiento de la línea en tiempo real, mostrando inmediatamente si la calidad del recubrimiento es buena o mala, lo que permite una evaluación instantánea y correcta de la calidad;
- 20 • la presencia del inhibidor impedía la aparición de fenómenos oxidativos en las superficies del artículo, incluso en el caso de detenciones prolongadas de las líneas de producción;
- el proceso de la invención es más fácil de realizar, mejorando así la seguridad del usuario.

25 El producto es más barato, lo que garantiza un menor consumo de electricidad, menos mantenimiento de los tanques y menores costos logísticos y de eliminación de aguas residuales.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso sustitutivo de la fosfatación de zinc que comprende:
- 5 a. desengrasado alcalino del artículo a fosfatar;
b. primer lavado con agua corriente;
c. segundo lavado con agua desmineralizada;
d. tratamiento de conversión en un baño que comprende sales de zirconio, fosfatos, complejos de fluoruro, amoníaco, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un agente de aceleración del proceso, al menos un agente secuestrante, un sistema de espesamiento del lodo de la reacción y vanadio y, opcionalmente, compuestos de titanio;
10 e. lavado final antes de tratar el artículo en el horno; en el cual el inhibidor de la corrosión es una amina ramificada o un derivado de alquino, un derivado de tiourea o sales de vanadio, molibdeno o antimonio;
15 en el cual el sistema de espesamiento del lodo de la reacción consiste en una combinación adecuadamente equilibrada de un polisacárido y un glicol.
2. Un proceso según la reivindicación 1, donde las sales de zirconio se seleccionan de ácido fluorozircónico, carbonato de amonio y zirconio y fluorozirconato de potasio.
- 20 3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en el cual los fosfatos son ortofosfatos (fosfato monosódico, disódico o trisódico) o polifosfatos de amonio (tripolifosfatos o pirofosfato neutro).
4. Un proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual los compuestos de titanio se seleccionan entre ácido fluorotitanico, oxalato de titanio, óxido de titanio y fluorotitanato de potasio.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el agente de aceleración del proceso se selecciona de nitrato de amonio, nitroguanidina o derivados de benceno, usados solos o en una mezcla de los mismos.
- 30 6. Un sustituto del proceso de fosfodesengrasado que comprende:
- a. un tratamiento de conversión en un baño que comprende sales de zirconio, fosfatos, complejos de fluoruro, amoníaco, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un agente de aceleración del proceso, al menos un agente secuestrante, al menos un tensioactivo, un sistema de espesamiento del lodo de la reacción y vanadio y, opcionalmente, compuestos de titanio
35 b. lavado con agua corriente;
c. lavado con agua desmineralizada antes de tratar el artículo en el horno en el cual el inhibidor de la corrosión es una amina ramificada o un derivado de alquino, un derivado de tiourea o sales de vanadio, molibdeno o antimonio;
40 en el cual el sistema de espesamiento del lodo de la reacción consiste en una combinación adecuadamente equilibrada de un polisacárido y un glicol.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en el cual el tensioactivo se selecciona de alcoholes grasos etoxilados y/o etoxipropoxilados con cadenas de alcohol C9-C11, C12-C13 o C12-C18 en diferentes grados de etoxipropoxilación.
- 45 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual los compuestos de vanadio están presentes en forma ácida o salificada en una concentración de entre 10 y 10000 mg/l.
- 50 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual los compuestos de vanadio están presentes en forma ácida o salificada en una concentración de 10 mg/l.