

MG.



265703

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

PENNSALT CHEMICALS CORPORATION - de nacionalidad norteamericana -
domiciliada en PHILADELPHIA, (Penn. E.U.) - 5, Penn Center Place.

por:

"METODO DE PROTECCION DE METALES CONTRA LA CORROSION"

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente invención tiene por objeto un método o
proceso para el revestimiento de metales, especialmente para
reducir la corrosión del metal y para dar al mismo una aparien-
cia coloreada.

- 2 -
285
265703



El nuevo método desarrollado de acuerdo con la presente invención, abarca la preparación de composiciones adecuadas y su forma particular de aplicación sobre las superficies u objetos que se desean proteger, destacándose la ventaja de que resulta relativamente barato, y sin embargo, proporciona muy buenos resultados tanto para evitar la corrosión del metal, como para comunicar a la superficie protegida un aspecto muy agradable.

Las finalidades adicionales de la invención, se comprenderán más claramente por la descripción que sigue, complementada con varios ejemplos, haciéndose referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1, es una vista parcialmente cortada de un bote revestido de acuerdo con la presente invención; y

La figura 2 ilustra un fleje para embalar revestido de acuerdo con la presente invención, habiéndose representado el fleje en posición alrededor de una bala, y habiéndose suprimido una parte del revestimiento para que pueda apreciarse mejor.

Aunque la aplicación de revestimientos de óxido de cromo reducido in situ partiendo de soluciones acuosas de ácido crómico y agentes reductores compatibles, proporcionan una protección muy buena contra la corrosión y en general no perjudican al aspecto del sustrato, los revestimientos así producidos no son muy decorativos. Por un ajuste apropiado de las fórmulas de la solución pueden obtenerse revestimientos de color café pero el color está frecuentemente vetado por franjas de interferencia que hacen desmerecer su aspecto, al parecer a consecuencia de su naturaleza bastante transparente.

La presente invención tiene por objeto la incorporación de pigmentos en los tipos antes mencionados de revestimien-



tos, para hacer que presenten un aspecto muy atrayente, pero es necesario tomar precauciones especiales para hacer los pigmentos compatible. Además, a menos que la proporción de los ingredientes que no son pigmentos se ajusten de manera que se eviten las coloraciones café anteriores, se pierde en su mayor parte el efecto de todos los pigmentos excepto los más oscuros. En otras palabras, las coloraciones café anteriores, aunque suficientemente transparentes para tener franjas de interferencia, pueden todavía ocultar seriamente el efecto de los pigmentos, incluso los que comunican colores café.

Según la invención para obtener la coloración ventajosa antes mencionada, se reemplaza el ácido crómico por el dicromato soluble en agua de un metal que tiene una valencia mayor de uno. Para evitar la coloración café se ajusta la proporción del agente reductor de modo que por lo menos 70% del cromo hexavalente es reducido al estado trivalente en el revestimiento final. Por consiguiente, del intervalo de 40 a 95% de reducción indicado en las solicitudes de patente anteriormente mencionadas, sólo se usa la porción superior.

Los pigmentos apropiados para los fines de la presente invención se escogieran entre los más inertes, como dióxido de titanio, carbón, óxido de hierro, molibdato anaranjado, ferrita amarilla, amarillo Hansa, óxido de cromo, amarillos de cromo, y los pigmentos de ftalocianina como azul ftalocianina y verde ftalocianina. Es también eficaz el cinc metálico finamente dividido que, aunque tiene una capacidad tintórea relativamente baja, aumenta muchísimo la protección contra la corrosión que proporcionan los revestimientos. Los pigmentos tienen su poder cubridor máximo cuando están en la forma muy finamente dividida, por ejemplo cuando las partículas del pigmento tienen

265703

28 50



un tamaño de aproximadamente una micra o menos, pero la protección aumentada que proporciona el polvo de cinc es máxima cuando las partículas de polvo tienen un tamaño de aproximadamente 50 micras. En general, el pigmento está preferiblemente dispersado en la solución de revestimiento en una proporción de 10 a 75% en peso del contenido de dicromato. Preferiblemente, se usan agentes humectantes, particularmente del tipo no-iónico, para mantener las partículas de pigmento dispersas durante el proceso de revestimiento.

10

Para obtener un aspecto más brillante y una buena resistencia a la corrosión, los revestimientos deben tener también un peso mínimo de por lo menos aproximadamente 100 miligramos por 9 decímetros cuadrados de superficie cubierta. Es preferible incluir también resinas en el revestimiento, porque

15

dichas adiciones mejoran aún más la protección contra la corrosión y hacen también que sea más fácil aplicar revestimientos muy gruesos. De esta manera pueden aplicarse fácilmente revestimientos de un peso tan grande como 1.000 a 2.000 miligramos o más por 9 decímetros cuadrados. Una cantidad excesiva de

20

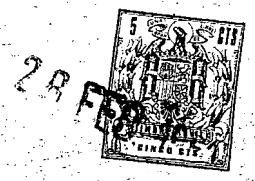
resina hace que el revestimiento final sea sensible a la acción de solvente que puede hacer que el color sea vetado el mismo tiempo que deslustrado. Para evitar esto, el contenido máximo de resina no debe ser mayor de 1 parte en peso por cada tres

25

partes de contenido de dicromato en peso en la dispersión de revestimiento. Sin embargo, se obtiene una protección excelente con relaciones de la resina al dicromato tan elevadas como 5 y tan bajas como 0. Los mejores resultados generales se obtienen con proporciones de resina-dicromato entre 3:1 y 1:3.

30

Los agentes humectantes, también preferiblemente del tipo no-iónico, son útiles para mantener las partículas de resina



dispersadas en la mezcla de revestimiento, las razones anteriores están calculadas comparando el peso de resina con la diferencia entre el peso del dicromato metálico y el peso del catión del dicromato.

5 Una característica de la presente invención es que, incluso sin la resina, la presencia de los pigmentos mejora la resistencia a la corrosión proporcionada por el revestimiento. El azul de ftalocianina y el TiO_2 son particularmente eficaces a este respecto.

10 Un tipo de resina preferido son las resinas acrílicas como metil acrilato, etil acrilato y metil metacrilato. Pueden proveerse con durezas Tukon de 2 o más, y cuando el producto revestido tienen que someterse a manipulaciones, las resinas más blandas, particularmente en cantidades mayores
15 de 1 parte en peso por cada 2 partes en peso de dicromato en la dispersión de revestimiento, hacen que el revestimiento final sea más o menos fácilmente marcado por las huellas de los dedos, etc. Los pigmentos duros, como TiO_2 , reducen también la susceptibilidad a las marcas.

20 Los revestimientos que contienen pigmentos, de la presente invención son aplicables a cualquier material que puede resistir las condiciones necesarias para su aplicación. Incluso el papel puede revestirse por este procedimiento. Sin embargo, la invención tiene una importancia primordial en relación
25 con el revestimiento de metales, en virtud de la elevada resistencia a la corrosión que comunica el revestimiento al metal. En realidad, la resistencia a la corrosión es de una magnitud tal que el revestimiento protege incluso metales como aceros inoxidables cromo-níquel (por ejemplo 18-8) que son de
30 una corrosión relativamente lenta. El revestimiento se adhiere

28 FEB 1950

- 8 - 265703



tambien muy bien a los metales oxidables aunque en algunos ca-
 sos, como sucede con el aluminio y los aceros inoxidable,
 puede ser conveniente hacer la superficie del metal ligeramen-
 te áspera o rugosa, o bien no pulir la superficie excesivamen-
 te cuando se fabrica el metal. La superficie áspera puede ob-
 tenerse por un decapado químico o por abrasión, por ejemplo con
 el chorro de arena, o incluso laminando el metal entre cilindros
 que tienen una superficie rugosa o áspera. En el caso de los
 aceros ordinarios al carbono y del hierro, no es necesario que
 la superficie sea áspera para mejorar la adhesión del revesti-
 miento, pero la protección contra la corrosión de dichos meta-
 les puede aumentarse bastante sometiéndolos a un decapado quí-
 mico preliminar, como se describe en las solicitudes anteriores.

Los revestimientos de la presente invención pueden
 aplicarse tambien muy eficazmente sobre metales a los cuales
 se ha aplicado antes un revestimiento adherente de óxido u otros
 materiales como fosfato, oxalato, sulfuro u otro cromato o re-
 vestimientos coloreantes, incluyendo los usados para mejorar la
 adhesión de las pinturas a los metales ferrosos, así como tam-
 bien para lubricar los metales durante las operaciones de tra-
 bajo y para ennegrecer el cinc. En la Patente de los E.U.
 2.768.104 se dan ejemplos de dichos tratamientos preliminares.

Los revestimientos de la presente invención, cuando
 se aplican sobre metales previamente revestidos, dan una protec-
 ción mucho mejor contra la corrosión comparada con la de los
 metales pre-revestidos cuando no se les aplica un segundo re-
 vestimiento. Se observa tambien que cuando se aplica una pintu-
 ra con base de agua sobre dichos metales provistos de un doble
 revestimiento, dicha pintura proporciona tambien una resistencia
 mucho mejor a la corrosión, y para este fin el revestimiento

265703



de la presente invención no es necesario que contenga ninguna resina o ningún pigmento y puede incluso aplicarse en forma de películas muy delgadas. Así, un revestimiento de 20 miligramos por cada 9 decímetros cuadrados, de una solución acuosa de dicromato de cinc solamente con un agente reductor compatible como sacarosa, de manera que produzca una reducción de 70 a 95% del cromo exavalente a la forma trivalente cuando esta solución se somete al paso de curación, hace un recubrimiento muy deseable sobre acero al carbono ordinario, que ha sido fosfatizado, como se ha indicado en los Ejemplos 13 y 14 de la Patente 2.763.104 de Estados Unidos antes identificada. La solución dicromato de cinc-agente reductor puede aplicarse simplemente en forma de un lavado final después de la operación de fosfatizado, particularmente cuando el material tratado es un objeto formado, como un bastidor o un chasis de automóvil. Se obtiene una mejora semejante con dichos objetos formados cuando se les somete primero a un decapado químico del plano de exfoliación, y luego se revisten con una mezcla dicromato de cinc-agente reductor, y, después de la curación, se les aplica un revestimiento final de una pintura con base de agua. Se obtienen también resultados semejantes con dichos objetos formados cuando se usa CrO_3 , en lugar de dicromato de cinc, en cada una de las modificaciones anteriores.

Los metales apropiados para su tratamiento de acuerdo con la presente invención, además de los aceros inoxidables, los aceros al carbono ordinarios y el aluminio que se han mencionado antes, incluyen el acero al cromo ordinario, berilio, cadmio, cromo, cobalto, columbio, cobre, plomo, manganeso, magnesio, molibdeno, níquel, plata, tántalo, estaño, titanio, vanadio, cinc, zirconio y aleaciones de cualquiera de dichos metales

- e -
265703



Para evitar la aparición de color sobre superficies muy brillantes, como el acero inoxidable y el aluminio, puede usarse politetrafluoroetileno en una mezcla que deja un revestimiento de un peso de 1.5 miligramos por 9 decímetros cuadrados. Para este tratamiento puede usarse una mezcla de

- 6 gramos de dicromato de cinc.
- 2 gramos de sacarosa.
- 4 cc. de una dispersión acuosa de politetrafluoroetileno que tiene un contenido de sólidos de resina de 50% en peso.

0.05 gramos de p-oetil fenil trio-oxietileno etanol diluida hasta 4 litros con agua.

La inmersión en la fórmula anterior, seguida por un calentamiento del producto a 204°C. para curar el revestimiento que ha dejado la inmersión, proporciona una capa protectora de 3 miligramos por 9 decímetros cuadrados que comunica una resistencia muy buena a la corrosión a los artículos de acero inoxidable, como los brazos de los limpia-parabrisas de los automóviles. La mayor parte del revestimiento curado está en forma pulverulenta y se desprenderá fácilmente cuando se manipula el objeto, sin perjudicar a la resistencia a la corrosión y mejorando el aspecto, haciendo que el revestimiento protector sea invisible. En la fórmula anterior, la razón de la resina al dicromato puede variarse entre 5:1 y 1:3 como se ha mencionado antes, y, en realidad, la resina puede omitirse completamente, aunque esta omisión hace que disminuya algo la protección contra la corrosión.

El revestimiento sin resina no se desprende en forma de polvo sino que puede pulirse, si se desea, sin reducir mucho la resistencia a la corrosión que proporciona. Sobre



aceros inoxidable de los tipos de cromo o de cromo-niquel, este pulimento puede ser suficientemente severo para hacer desaparecer substancialmente todas las huellas visibles en el revestimiento, sin que pierda una buena parte de su efecto beneficioso.

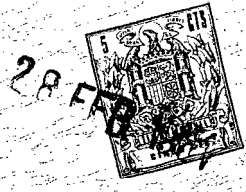
Además, el dicromato de cinc de la fórmula anterior puede reemplazarse por dicromato de estroncio, o dicromato de calcio o incluso CrO_3 , sin que pierda mucha eficacia. La curación puede hacerse a cualquier temperatura comprendida entre 121° y 232°C.

El ejemplo que sigue da una técnica típica para obtener los revestimientos pigmentados de la presente invención:

EJEMPLO I

- Se prepara una dispersión acuosa con la siguiente fórmula:
- 64 cc. de una solución acuosa de dicromato de cinc que contiene 0.75 gramos por cc. de cromo como CrO_3 .
- 30 cc. de una dispersión acuosa de tres partes de negro de humo por una parte de azul ftalocianina, conteniendo la dispersión 3-10 gramos de sólidos por cc. y estabilizada con la adición de 0.1% en peso de hidroxietilcelulosa.
- 32 cc. de una solución acuosa de sacarosa que contiene 1/2 gramo de sacarosa por cc.
- 30 cc. de una dispersión acuosa de una resina de polimetacrilato que contiene 13 gramos de polímero con un peso molecular medio de 10.000 y una dureza Tukón de 4, estabilizada con 0.1% de la sal de amonio del ácido 4-isopropilnaftaleno sulfónico.

Los anteriores ingredientes se diluyen hasta 600 cc. con agua y en la dispersión se sumerge un fleje de acero SAT 1010 y después se pasa el fleje entre cilindros ranurados. El



245703

metal húmedo resultante se pasa a través de una estufa de aire
caída sufre temperatura alcanza momentaneamente un valor de
176°C. El artículo resultante tiene un revestimiento que pesa
200 miligramos por cada 9 centímetros cuadrados y tiene un as-
5 pecto negro muy agradable a la vista. Resiste también una proe-
ba de humedad de 93% a 35°C. durante 100 horas sin que muestre
ningún indicio de ataque. El revestimiento se adhiere muy
bien, no puede rasparse con la uña del dedo, y no toma ninguna
impresión cuando se comprime contra el dedo.

10 Se obtienen resultados semejantes en todo el interva-
lo de fórmulas de revestimiento que se han indicado antes, ex-
cepto que otras resinas como los poliestirenos y los copolímeros
butadieno-estireno descritas en la solicitud principal recibirán
una marca correspondiente a la huella del dedo si tienen
15 una dureza Tukon de menos de aproximadamente 2. Los revesti-
mientos que no contienen resina, o que contienen no más de una
parte de resina marcadora por cada tres partes de dicromato
en la dispersión de revestimiento, no muestran dichas marcas.

Los anteriores revestimientos producen también un
20 aspecto muy agradable semejante a la piel cuando se aplican
sobre metales cuya superficie se ha hecho áspera, pasándolos
entre cilindros de superficie rugosa, y los paneles de acero
inoxidable tipo 303 cuya superficie se ha hecho áspera de esta
manera y se ha revestido como en el Ejemplo I, tienen un aspec-
25 to extraordinariamente atrayente. Aunque como se ha indicado
antes pueden emplearse temperaturas de curación de 131° a
232°C., con los revestimientos que no contienen pigmentos, la
conversión más alta necesaria para los revestimientos que
contienen pigmentos exige una temperatura mínima de curación
30 de aproximadamente 138°C.



265703

Aunque el TiO_2 es un pigmento blanco, normalmente colorea el revestimiento dándole un color verde-pastel, y cuando se combina con azul ftalocianina proporcionará un color verde más oscuro. Cuando se mezcla con negro de humo, da un gris agradable. El verde ftalocianina da también un color verde, el óxido de hierro rojo un color rojo, y el azul ftalocianina un color azul intenso.

La solución de revestimiento puede aplicarse también por pulverización, y, ajustando bien la operación de pulverización, puede hacerse que el medio acuoso de la dispersión de revestimiento se evapore en proporciones considerables antes de que las partículas pulverizadas lleguen a la superficie que se está revistiendo. Por consiguiente, pueden añadirse chorros de aire rodeando el chorro de la pulverización para evaporar hasta $3/4$ del agua en la trayectoria de las partículas pulverizadas hasta la superficie que se está revistiendo. Como una consecuencia, las partículas pulverizadas se depositan sobre la superficie en una forma más o menos viscosa, que no se corren en ningún grado apreciable, y que además se acumulan con mucha facilidad para dar revestimientos que pesan hasta 5.000 miligramos por 9 decímetros cuadrados. Este tipo de revestimiento tiene una importancia especial en el tratamiento de artículos fabricados en los que tiene que evitarse que se corra el revestimiento. Cualquiera que sea el espesor del revestimiento, la operación de curación puede completarse en unos cuantos segundos.

Cuando se desea una proporción grande de resina no marcadora como las resinas acrílicas anteriormente mencionadas y el metal después de revestido tiene que trabajarse por ejemplo por una operación de deformación, es conveniente plastifi-

28 FEB 1954
265703



car las resinas, por ejemplo con estearato de polivinilo u
otros agentes plastificadores como resinas acrilato que tienen
pesos moleculares de aproximadamente 2.000. El estearato de
polivinilo con suficiente cloruro de estearilo para hacer que
aproximadamente la mitad del contenido hidroxilo del alcohol
polivinílico sea esterificado, o bien el material puede esteri-
ficarse completamente de la manera que se ha descrito en las
patentes de los E.U. 2.133.964 y 2.562.965. El plastificador
puede añadirse en una cantidad de aproximadamente 25% del peso
de cualquier resina plastificada y el metal así revestido es
apropiado para someterlo a operaciones de estampado de alta
velocidad, como en la fabricación convencional de conservas.

La figura 1 muestra un bote -10- de este tipo. El
bote tiene un cuerpo tubular -12- hecho de la manera convencio-
nal partiendo de una sola tira de una lámina negra de acabado
brillante de un espesor de 0.25 mm., con los extremos engarzados
como se ha indicado en -13-. Los extremos se doblan el uno so-
bre el otro para proporcionar pestañas de engarce -16- y -18-
entre las cuales se aplica una capa de una empaquetadura elásti-
ca -17- como caucho. La combinación de pestañas y empaquetadura
se comprime después para obtener una junta fuerte y a prueba de
fugas.

Las aberturas en la parte superior y en la parte in-
ferior del cuerpo tubular se cierran con cubiertas -20-22- que
tienen periferias con pestañas -24- que se engarzan con las
pestañas -26-28-. Pueden formarse también nervaduras circula-
res reforzadoras -36- en la parte superior y en el fondo. La
periferia engarzada puede comprimirse simplemente, de preferen-
cia con una capa -30- de una empaquetadura elástica interpuesta
para asegurar un cierre hermético.



Como puede verse en el borde arrancado -32-, el metal del cuerpo del bote así como también la tapa y el fondo, tienen aplicado un revestimiento -34- de acuerdo con la presente invención. Este revestimiento se aplicó a la lámina no fabricada sometiéndola a las siguientes operaciones:

EJEMPLO II

A. La lámina negra se limpia catódicamente en una solución acuosa que contiene 16 gramos de KOH por litro, usando una densidad de corriente de 15 amperios por 9 decímetros cuadrados de cátodo a 60-71°C. durante 10 segundos.

B. Se lava con agua fría.

C. Se limpia anódicamente en una solución acuosa que contiene 16 gramos de KOH por litro usando una densidad de corriente de 15 amperios por 9 decímetros cuadrados de ánodo a 60-71°C. durante 10 segundos.

D. Se lava con agua fría.

E. Se sumerge en una solución acuosa de H_2SO_4 al 1/2% por peso para impedir la pasividad durante 1/2 segundo a 26.6°C.

F. Se lava con agua fría.

G. Se pulveriza con una solución acuosa que contiene 2% de ácido nítrico a 26.6°C durante 8 segundos, usando una presión en la pulverización de aproximadamente 0.42 kilogramo por centímetro cuadrado.

H. Se lava con agua fría.

I. Se limpia cepillando la lámina en agua para separar los productos de reacción sueltos o no adherentes, incluyendo cualesquiera productos formados en el paso G.

J. Se sumerge durante 2 segundos en una solución acuosa a 24°C. de:



265703

- 840 cc de una dispersión con 46% de sólidos de una resina termo-endurecedora butadieno-estireno semejante a la descrita en el Ejemplo 1 de la Patente de los E.U. 2.623.698 pero usando estireno en lugar de los vinil toluenos mezclados, y omitiendo el bicarbonato de sodio.
- 5
- 12 gramos de p-octil fenil tri-etileno oxietanol.
- 113 gramos de sacarosa.
- 375 gramos de una dispersión de TiO_2 en agua al 36%.
- 10 600 cc de una solución acuosa de cromato de cino que contiene $\frac{3}{4}$ grano de cromato medido como CrO_3 , por cc.
- 600 gramos de polvo de cino.
- todo ello diluido a 6.000 cc.
- 15 K. Se pase la lámina entre rodillos de caucho mojada con la solución anterior.
- L. Se cura la lámina pasando el metal revestido con la película resultante a través de una unidad secadora que tiene un grupo de quemadores de material cerámico calentados al rojo con gas, usándose una exposición de 5 segundos a las unidades incandescentes, y elevando el metal una temperatura de 175 a 204°C.
- 20 Si el metal está en forma de una tira delgada, puede enrollarse directamente después del paso L. El revestimiento obtenido pesa aproximadamente 200 miligramos por 9 decímetros cuadrados.
- 25 La misma lámina revestida, que en el ejemplo anterior tiene un color verde pálido, puede usarse para hacer la tapa y el fondo -20-22- del bote así como también el cuerpo -13-
- 30 (figura 1), por operaciones de estampado y de engarzado, aunque

28 FEB



265703

en algunos casos pueden usarse diferentes espesores de metal en las diferentes porciones del bote de modo que es necesario emplear láminas revestidas por separado.

Después que se sujeta el cuerpo del bote de la manera que se ha descrito antes, o por soldadura, puede aplicarse la cubierta de un extremo de cualquier manera conveniente como la usada generalmente en la industria ilustrada en la figura 1. Después puede llenarse el bote y se aplica la cubierta restante adoptando las precauciones usuales cuando el contenido tiene que esterilizarse o calentarse, o mantenerse en una atmósfera especial por ejemplo, al vacío o a presiones sobre la atmosférica. La resistencia a la corrosión del metal así tratado es muy notable y es mejor que la de los botes de hojalata. Los botes que tienen los revestimientos de la presente invención son particularmente útiles para envasar materiales como detergentes, jabones y otras composiciones alcalinas, y son también apropiados para contener productos químicos y otros compuestos que tienen una reacción neutra o ácida.

El estampado de las tapas de los botes, como se ha ilustrado en la figura 1, implica una deformación bastante abrupta del margen -33- para obtener un apoyo para la operación del engarzado posterior. La presencia de pigmento no disminuye apreciablemente la eficacia del revestimiento para resistir a dicha deformación. Sin embargo, cuando se usan resinas en una cantidad inferior a una parte en peso por cada parte de dicromato en peso, la resina es preferiblemente del tipo butadieno-estireno o contiene aproximadamente 10 a 25% de un plastificador.

Otro tratamiento muy eficaz es con resinas acrilato más blandas, como sigue:



EJEMPLO III

Se sigue el procedimiento del Ejemplo II excepto que el paso J se realice pasando el metal entre rodillos de caucho sobre una superficie áspera mojada con la siguiente dispersión:

48 gramos de CrO_3 que ha reaccionado completamente con ZnO para formar dicromato de zinc.

16 gramos de sacarosa.

60 cc. de una dispersión acuosa al 26% en peso de azul de ftalocianina.

37 gramos de resina metil acrilato que tiene una dureza Tukon de 1.2 y en forma de una dispersión en agua al 46%.

todo diluido a 500 cc.

Además, la temperatura de curación se reduce hasta aproximadamente $160^{\circ}C$. Se obtiene así un acabado azul intenso muy atrayente y protector.

Puesto que generalmente los botes tienen etiquetas litografiadas o de papel que pueden cubrir completamente el cuerpo del bote y solo dejar descubiertos la tapa y el fondo, la coloración de la presente invención puede limitarse solamente a la tapa y el fondo. El resto del bote puede hacerse con un metal revestido de otras maneras, por ejemplo con los revestimientos sin pigmentos. La omisión del pigmento significa que pueden usarse revestimientos más delgados, particularmente si son del tipo que no contiene ninguna resina. Los revestimientos en las superficies interior y exterior del cuerpo del bote y/o los extremos del bote, no es necesario que sean los mismos. Las superficies exteriores pueden ser, por ejemplo, del tipo pigmentado que contiene cinc en forma de un pigmento o como una

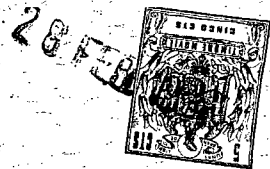
265703²⁸



sub-capa (véase el Ejemplo IV); mientras que las superficies interiores pueden tener los revestimientos sin pigmentos o sin cinc. El hecho de que puede obtenerse una buena protección incluso con revestimientos sumamente delgados como los que pesan aproximadamente 30 miligramos por 9 decímetros cuadrados, hace que dichos revestimientos sean también útiles para el tratamiento de materiales tales como máscaras para tubos de televisión o pantallas. Así, pueden hacerse máscaras que proporcionan la separación de tres colores para elementos individuales de la pantalla, por ataque químico o formando de alguna otra manera aberturas muy finas en una lámina de metal por ejemplo hierro o cobre, y la máscara terminada puede revestirse con una solución acuosa diluida de 2% de ácido crómico y 2/3% de un agente reductor como trietanolamina, y después la máscara puede dejarse escurrir para eliminar el exceso de solución y luego se calienta a 121°C. para curar el revestimiento. El producto resultante es particularmente resistente al deterioro durante la fabricación y el uso del tubo en el cual se incorpora.

El empleo de dicromato de cinc en lugar de la totalidad o una parte del ácido crómico debe evitarse en estos usos ya que dicha sustitución hace que sea más difícil desgasificar de una manera adecuada el tubo. Los revestimientos del tipo de ácido crómico, incluso aunque parezcan estar hidratados, no complican el tratamiento desgasificador al que tiene que someterse el interior de los tubos.

Un revestimiento excepcionalmente eficaz de acuerdo con la presente invención usa una sub-capa delgada de cinc electrodepositado. Una técnica típica de este tipo es como sigue:



265703

EJEMPLO IV

Una lámina de acero SAF 1020 se limpia en un baño acuoso de NaOH al 2% a 32°C., se lava con agua de la llave fría y después se electrolyza como un cátodo en el baño siguiente:

- 5 60 gramos por litro de $Zn(OH)_2$;
- 23 gramos por litro de NaCN; y
- 53 gramos por litro de NaOH.

La densidad de corriente se ajusta a 11 amperios por 9 decímetros cuadrados de cátodo, la temperatura del baño a 10 45°C., y la electrolyzación se continúa hasta que se ha depositado una capa de 150 miligramos por 9 decímetros cuadrados.

El metal cubierto de cinc se lava de nuevo con agua de la llave, y se pulveriza con la siguiente fórmula acuosa:

- 45% de dicromato de cinc;
- 15 8.1% de sacarosa
- 27.2% de sólidos de resina termoendurecedora
- butadieno-estireno.
- 9.4% de estearato de polivinilo
- 9.5% de TiO_2
- 20 0.6% de p-octil fenil tri-etileno oxietanol.

El metal pulverizado se cura a 100°C. para dejar un revestimiento que pesa 200 miligramos por 9 decímetros cuadrados. El producto revestido así obtenido resiste a la corrosión mejor que el acero pintado con aluminio, incluso en las áreas fuertemente deformadas. 25

Se forman otros revestimientos pigmentados de la presente invención con fórmulas como

EJEMPLO V

- A 6000 cc de agua se le añaden:
- 30 4 gramos de p-octil fenil tri-etileno oxietanol

297
265703



500 gramos de SrCr_2O_7

300 gramos de verde ftalocianina, y

140 gramos de ácido trítico.

Esto produce revestimientos de color verde oscuro

5 que pesan aproximadamente 250 miligramos por 9 decímetros cuadrados y que tienen una resistencia muy buena a la corrosión sobre acero, aluminio, cobre y latón, cuando se curan a 190°C .

EJEMPLO VI

1000 cc de agua

10 100 gramos de MgCr_2O_7 preparado haciendo reaccionar 7 partes de MgCO_3 con un exceso (11 partes) de CrO_3 .

40 gramos de H_3PO_3

30 gramos de óxido de hierro rojo

15 4 gramos de sulfosuccinato de dioctil sodio.

Esta mezcla produce un revestimiento de color rojo

sin resina que tiene muy buenas cualidades protectoras para aceros, cuando se cura con una llama de modo que el acero alcance la temperatura máxima de 163°C . El flameado puede usarse

20 también muy eficientemente para curar los revestimientos que contienen resina de la presente invención, y en realidad es apropiado para secar o curar cualquier clase de revestimiento orgánico como pinturas a base de agua, resina dispersada en agua, e incluso pinturas que tienen diluyentes orgánicos. Cuando los
35 diluyentes son combustibles, la mayor parte del diluyente debe evaporarse antes de que la capa de pintura llegue a la zona del flameado.

Las dispersiones para revestimientos de la presente invención pueden tolerar un pequeño exceso de CrO_3 , como se ha
40 indicado por la fórmula del Ejemplo VI. La resina puede estar

20 FEB.



265703

tambien presente juntamente con el exceso de CrO_3 , por ejemplo, añadiendo a la fórmula del Ejemplo VI 50 gramos de la resina al-
hid del Ejemplo I en la Patente de los E.U. 2.654.245 emulsifica
da con 1/4 de la cantidad de polietileno glicoles en ella des-
critos.

5

La figura 2 muestra una aplicación de la presente invención en la cual el coloreado es más importante que la re-
sistencia a la corrosión. Una bola -40- de algodón, por ejem-
plo, se ha representado como retenida por medio de flejes -41-42-

10

revestidos de acuerdo con la presente invención. Los flejes pueden ser de los tipos normales de aceros, como acero ordina-
rio SAE 1010 o SAE 1020, que preferiblemente se ha sometido a una operación de laminado extra-severo para aumentar algo la
elasticidad y la dureza del acero. Antes o después de cortar

15

el acero a la anchura final deseada, generalmente 12.5 a 19.0 milímetros, se reviste convenientemente de la manera anterior-
mente descrita en el Ejemplo I usando un decapado previo, obteniéndose un producto que es muy conveniente y de una fabrica-
ción económica. El decapado hasta el plano de exfoliación au-
menta bastante la resistencia a la corrosión y es útil cuando
los flejes están expuestos a severas condiciones de corrosión.

20

Aunque el decapado puede omitirse (juntamente con el tratamiento preliminar para impedir la pasividad), la industria espera dis-
poner de flejes para embalar coloreados de la manera que se han
suministrado durante los últimos 50 años o más, y es este color
el que proporciona la presente invención de una manera sencilla,
económica y atrayente.

25

El decapado del plano de exfoliación, por ejemplo, con ácido nítrico de la manera que se ha indicado en el Ejemplo
II o en las solicitudes principales de patente, es también útil

30

28 FEB 1959
265703



para usarlo con revestimientos electrodepositados de metales como zinc y estaño. Cualquiera de estos metales aplicado sobre una lámina negra que ha sido previamente decapada de este manera para eliminar 300 miligramos de metal por cada 9 decímetros cuadrados, muestra una resistencia a la corrosión mayor, esté o no cubierta con la capa electro depositada con el revestimiento de ácido crómico reducido o de dicromato reducido.

El revestimiento de zinc o de estaño no protegido contra los ácidos o el revestimiento de acero sobre acero ordinario al carbón se mejoran particularmente por este decapado previo, cuando se aplica en un espesor de 110 a 454 gramos o más por cada base, aunque se han obtenido también mejoras empleando otras técnicas de electrodeposición e incluso con los revestimientos aplicados por inmersión en caliente. Los decapados del plano de exfoliación que eliminan aproximadamente 50 a aproximadamente 400 miligramos por 9 decímetros cuadrados son muy eficaces para proporcionar estas mejoras. En la edición de 1959 del metal Finishing Guide-book (27ª edición) publicado por Metals and Plastics Publications, Inc., Westwood, New Jersey, U.S.A. página 422 se describen técnicas típicas para revestimiento y espesores de revestimientos que se obtienen por este procedimiento mejorado.

La solución o la dispersión de revestimiento de dicromato puede aplicarse por inmersión, aspersion, pulverización, con rodillos, por pulverización electrostática, etc. Los revestimientos con rodillo, por inmersión y por aspersion son particularmente apropiados para el revestimiento continuo de una tira metálica. El espesor del revestimiento depende de la concentración de la mezcla, y, si se aplica con rodillo, la presión y las características superficiales de los rodillos afectan también al espesor del revestimiento final.

265703

28



Otras características de la presente invención es que las dispersiones de revestimiento que contienen pigmentos no necesitan generalmente la adición de ningún agente humectante suplementario para facilitar la mojadura de los metales tratados. Parece que las dispersiones que contienen los pigmentos con suficiente estabilidad para mantener el pigmento convenientemente dispersado tienen muy buenas características humectantes, cualquiera que sea el metal que se está revistiendo. Este fenómeno es aún más marcado cuando las dispersiones contienen resina; al mismo tiempo que el pigmento establemente dispersado. El uno de dispersiones está también asociado con una disminución en la importancia crítica del paso de limpieza previa.

Los agentes dispersantes o humectantes usados para estabilizar las dispersiones pueden ser de cualquier clase. Además de los que se han mencionado antes, son apropiados los alquil sulfatos de cadena larga y el alcohol butílico terciario será eficaz también aunque no produce ninguna reducción química apreciable y es generalmente necesario que esté en una concentración mayor, por ejemplo, 0.5%, para proporcionar una mojadura realmente efectiva. Sin embargo, en general, pueden usarse agentes humectantes aniónicos, catiónicos o no-iónicos incluyendo los compuestos cuaternarios de amonio de alquil o aralkilaminas de cadena larga.

Los revestimientos de la presente invención pueden aplicarse también al vidrio para reducir su ataque por los agentes químicos como el ácido fluorhídrico. Esta característica es muy útil en la fabricación de los tubos de televisión con envolturas de vidrio, en los cuales los tubos tienen soportes metálicos externos que están anclados en la envoltura de



265703

vidrio por medio de un bloque de vidrio fritado o un disco fundido a la envoltura y que proporciona un receptáculo interiormente ensanchado y que es retenido por un brazo metálico doblado. Aplicando el revestimiento de la presente invención a la frita de vidrio y si se desea a las porciones adyacentes del brazo metálico; la envoltura del tubo puede someterse al tratamiento ordinario empleado en la fabricación convencional sin que la frita sea atacada hasta el punto de que su enclaje a la envoltura de vidrio es debilitado peligrosamente. Pueden usarse para este fin revestimientos que no contienen resina o que la contienen, y, además, el dicromato puede reemplazarse por ácido crómico, completa o parcialmente. No es necesario usar pigmentos en estos revestimientos protectores aunque son útiles.

Otra característica de los revestimientos de la presente invención es que pueden usarse para reducir la corrosión de las cuchillas de rasurar de acero al carbón ordinario del tipo usado para rasurarse, por ejemplo. A este respecto, los revestimientos que pueden o no tener resina se aplican preferiblemente en capas relativamente delgadas directamente sobre el filo cortante de la cuchilla o la navaja. Un revestimiento de un peso de sólo aproximadamente 30 miligramos por 9 decímetros cuadrados es adecuado para este fin, y estos revestimientos son útiles para reducir algo la agudeza inicial del filo. Como consecuencia, se reduce muchísimo la tendencia a que la persona que se rasura se corte la cara con una cuchilla nueva. Sin embargo, la protección contra la corrosión conserva el filo cortante entre los rasurados de modo que puede usarse por lo menos tantas veces como los filos no protegidos.

Además, en virtud de la naturaleza puramente inorgánica

265703

28 FEB



nica de los revestimientos sin resina de la presente invención, los revestimientos pueden aplicarse para proteger artículos que tienen una temperatura demasiado alta para otros tipos de protección. Son ejemplos de estos usos las piezas
5 metálicas fundidas que pueden empezar a oxidarse después que se han sacado del molde durante el periodo de tiempo que tardan en enfriarse hasta la temperatura ambiente. Por consiguiente, las piezas fundidas de aluminio o cinc pueden pulverizarse con las dispersiones de revestimientos de la presente invención
10 cuando sus temperaturas son tan altas como 360°C. o incluso más altas. Estas temperaturas elevadas hacen que el revestimiento se cure rápidamente, y cuando la temperatura es muy alta es posible que empiece a descomponerse el revestimiento. Sin embargo, incluso aunque se descomponga, la oxidación del metal
15 es suficientemente inhibida durante el proceso de enfriamiento así como también durante varios días después. Incluso puede estar presente una pequeña cantidad de resina en los revestimientos y no es necesario usar pigmentos. Para la protección de los lingotes usados para reponer los baños de metal fundido,
20 se prefiere también aplicar solamente un revestimiento muy delgado usando simples soluciones de ácido crómico y un agente reductor como azúcar. De esta manera se introduce menos material extraño en el baño, aunque no se añade mucho reemplazando el CrO_3 por uno de los dicromatos.

25 En todos los intervalos de formulación anteriormente indicados, la proporción de los ingredientes se ajusta de modo que por lo menos 40% y no más de 95% del cromo hexavalente es convertido en cromo trivalente cuando se completa la curación. Sin embargo, como se ha indicado antes, las mezclas que contie-
30 nen pigmentos deben permanecer dentro del intervalo de 70 a



95% de conversión. Un pigmento como TiO_2 es particularmente apropiado porque aumenta la ductilidad del revestimiento de modo que protege mejor el metal que es estirado o comprimido posteriormente. Por consiguiente, cuando se desea un color verde o azul, el pigmento coloreado se usa preferiblemente en combinación con una cantidad abundante de TiO_2 . En el ejemplo II, por ejemplo, la sustitución de 100 partes de verde ftalocianina en lugar de una cantidad igual de TiO_2 da un buen color verde sobre un producto que está mejor protegido en las áreas que tienen que deformarse después. La presencia de TiO_2 da también al revestimiento mejores cualidades de recubrimiento, y como se ha indicado antes, hace que el revestimiento sea más duro que con los pigmentos que no contienen TiO_2 .

Un bote para contener un detergente líquido, un aceite lubricante, granos de café, u otros productos semejantes, puede tener su superficie interior cubierta con el revestimiento antes mencionado para impedir su oxidación antes de llenarlo y también después de llenarlo con los materiales antes mencionados; las superficies exteriores del bote pueden tener también el mismo tipo de revestimiento de óxido de cromo combinado que proporciona un excelente sustrato para revestimiento litográficos posteriores, barnices, lacas, esmaltes y otros revestimientos orgánicos.

En lugar de aplicar los revestimientos de la presente invención al bote después de su fabricación o después que se ha llenado y cerrado, es más sencillo hacer el bote partiendo de láminas de acero a las cuales se ha aplicado el revestimiento mientras se están fabricando. Esto permite almacenar las láminas revestidas, si se desea, e incluso transportarlas a distancias substanciales sin que sea necesario aplicar ningún trata-

28 FEB 1961

265703

niento suplementario para impedir que adquieran un aspecto
tal que sean invendibles o un aspecto muy desagradable a conse-
cuencia de la corrosión.

La soldadura es también un procedimiento muy bueno
5 para cerrar juntas en botes metálicos u otros recipientes seme-
jantes en los cuales solamente una superficie de metal tiene
aplicada la capa de óxido de cromo mezclado de la presente in-
vención. Por ejemplo, un bote para alimentos para perros puede
tener su superficie interna estafiada y su superficie exterior
10 revestida con dicha capa de óxido. La aplicación de un fundente
no afecta la superficie estafiada de modo que la atracción del
estado a la soldadura facilite la soldadura. Las superficies
interior y exterior de dicho recipiente pueden intercambiarse
también, pero en todo caso es útil aplicar un revestimiento or-
15 ganico sobre el revestimiento de estado y/o de óxido de cromo
mezclado para mejorar sus características.

La eliminación previa del óxido de cromo mezclado
de los sitios de la soldadura es conveniente y puede hacerse con
el fundente indicado en otras solicitudes de patente o bien por
20 una operación de abrasión o con ácido sulfúrico acuoso concentra-
do caliente, de una concentración de aproximadamente 80 a 60%
en peso y a una temperatura de por los menos aproximadamente 60°C.
o bien ocultando esos sitios durante el paso de revestimiento.

La soldadura de la junta del recipiente es útil porque
25 la soldadura cubre y además protege las porciones de las paredes
del recipiente que están engarzadas para hacer la junta. Dicho
engargolado puede ser bastante severo y es posible que someta el
metal a una deformación tan grande que fracture o suelte el re-
vestimiento de óxido de cromo mezclado, particularmente si el
30 revestimiento es relativamente grueso. La soldadura en una junta

28 FEB 1967
5 23 115
BUREAU OF THE
CINCO DIE

265703

sobre dicho metal severamente deformado protegerá el metal contra la corrosión.

No es necesario preparar las soluciones de revestimiento para la presente invención partiendo de compuestos químicos separados que tienen que combinarse con mucho cuidado en las proporciones adecuadas por el usuario final. Es una característica de la presente invención que los compuestos químicos secos o concentrados pueden mezclarse en las proporciones adecuadas y transportarse dicha mezcla para usarla en la operación de revestimiento. Dichas mezclas concentradas se transportan más fácilmente porque ocupan menos espacio, ya que no contienen grandes cantidades de agua. Además, estas mezclas concentradas pueden almacenarse indefinidamente y en realidad son más estables que las soluciones.

Esta estabilidad es una característica inesperada de las mezclas de CrO_3 y sacarosa, por ejemplo. Cuando se mezclan estos materiales en un estado perfectamente seco, no muestran ninguna tendencia a reaccionar entre si, a pesar del hecho de que cuando están en una forma disuelta esos dos materiales reaccionan uno con otro y más violentamente a medida que aumentan las concentraciones. Las calidades comerciales regulares de estos materiales tienen contenidos de humedad inferiores a 0.1% y pueden mezclarse directamente, y la mezcla resultante se introduce en un recipiente convencionalmente cerrado, como botellas con tapón o incluso bote para pinturas con tapas de fricción. La operación de mezclar los ingredientes no es necesario que produzca una mezcla uniforme, aunque la uniformidad se obtiene fácilmente y es deseable cuando todo el contenido de un recipiente no se vá a usar de una vez. Sin embargo, la mezcla debe realizarse en condiciones de humedad relativa baja o con sólo una

28 FEB 1961



exposición limitada a una humedad elevada, para impedir que el CrO_3 absorba demasiada humedad.

Para usar la mezcla seca preparada para aplicar un revestimiento solo es necesario introducir el contenido en una cantidad suficientemente grande de agua, preferiblemente con agitación, para impedir concentraciones locales elevadas que pueden provocar la reacción. Tan pronto como los sólidos se han disuelto completamente, la solución está lista para usarla. Si está presente en la solución algún material no disuelto, se filtra preferiblemente antes de usarla.

Cualquiera de los agentes reductores solubles en agua antes mencionados que son sólidos serán también estables, cuando se emplean en lugar de la sacarosa, en las mezclas anteriores y pueden usarse de una manera semejante en conjunción con la presente invención. Todos los agentes reductores son compatibles con una solución acuosa al 4% del CrO_3 durante por lo menos un día a 26.6°C ., pero reaccionan con el CrO_3 en películas de dicha solución a temperaturas superiores a 100°C . para provocar la reducción de aproximadamente 40 a 95% del cromo en el CrO_3 al estado trivalente. Las proporciones de los ingredientes pueden ser de 3 a 5 partes en peso de CrO_3 por 1 a 2 partes en peso del agente reductor sólido soluble en agua.

De acuerdo con la presente invención, las mezclas secas descritas pueden mejorarse además incluyendo en ellas óxidos o carbonatos de metales como cinc, magnesio, aluminio y calcio en una proporción que puede ser tan grande como la que es estequiométricamente necesaria para formar un dicromato con el CrO_3 . Dicha adición actúa para diluir algo la concentración seca del CrO_3 , y por consiguiente protege la estabilidad de la mezcla seca, si la mezcla se expusiera accidentalmente, por ejemplo, a

265703



una humedad elevada. Además, estas adiciones, particularmente cuando son suficiente para alcanzar en realidad la proporción estequiométrica anteriormente indicada, estabilizan muchísimo la solución de revestimiento que se forma eventualmente con la mezcla seca, sin perjudicar a la eficacia de los revestimientos finales.

Como un ejemplo de las mezclas secas antes mencionadas, pueden combinarse 3 partes en peso de CrO_3 , una parte en peso de sacarosa, y 1.3 partes en peso de ZnO . El CrO_3 está en la forma de un polvo que pasa exactamente a través de un tamiz de 150 mallas, la sacarosa está en la forma de azúcar granulado ordinario tal como se suministra al mercado de comestibles, y el ZnO es un polvo de +250 mallas. El ZnO puede mezclarse primero con el CrO_3 , y después se añade la sacarosa para obtener la mezcla final que puede guardarse durante varios años, si es necesario. Cuando se introduce la mezcla en suficiente agua para proporcionar una solución que tiene 5% de CrO_3 en peso, se obtiene una solución eficaz para revestimientos. En algunos casos, se forma también una pequeña cantidad de cromato de cinc normal, insoluble en la solución, y es conveniente decantar o filtrar la solución para separar dicho residuo.

En lugar de las mezclas secas anteriores, puede mezclarse un dicromato previamente preparado con los agentes reductores de la presente invención. El dicromato de estroncio es un ejemplo de un dicromato de este tipo, y puede prepararse fácilmente en forma de cristales gruesos de un tamaño de aproximadamente 3.1 a 1.5 mm. En general, los dicromatos de cinc, nitrato, calcio, estroncio, y aluminio son apropiados para este fin y son en algunos respectos más convenientes porque pueden tolerar un contenido de humedad algo mayor que las mezclas con

28 FEB



- 30 - 265703

CrO_3 que no ha reaccionado, y en realidad puede mezclarse en atmósferas con una humedad de hasta 75% o más. Parece que estos dicromatos son menos hidróscópicos que el CrO_3 , y no solo es necesario adoptar menos precauciones para hacer la mezcla, sino que no es tampoco necesario que la mezcla se tape con tanto cuidado.

Los agentes reductores pueden estar protegidos también parcial o completamente contra el contacto con el CrO_3 o el dicromato. Una manera muy sencilla de hacerlo es introducir los ingredientes en un recipiente de manera que no se mezclan en ningún grado apreciable. Existirá entonces una capa límite bastante delgada entre los ingredientes en la cual se producirá el único contacto efectivo entre los reactivos. Las partículas del agente reductor pueden mezclarse también primero íntimamente con formas pulverizadas muy finas de los óxidos de cinc, magnesio o aluminio anteriormente mencionados, de modo que las partículas tienden a revestirse con los polvos de óxidos y por consiguiente quedan algo aisladas del contacto con el CrO_3 .

Las mezclas de revestimiento concentradas de la presente invención pueden contener también resinas hidrófobas y/o pigmentos. Los ingredientes se proveen en una forma en la cual están dispersados en agua de modo que pueden mezclarse fácilmente con agua adicional para formar la solución final de revestimiento. Se encuentran en el comercio dispersiones de resina concentradas que tienen hasta 50% de sólidos de resina en peso, y en estas dispersiones concentradas puede disolverse el agente reductor de la presente invención para formar un concentrado estable que tiene características de compacidad que se aproximan a las de las pastas. Dicha fórmula puede disolverse fácilmente en agua hasta la dilución necesaria, y después se mezcla con la



solución necesaria de CrO_3 o de dicromato para formar una solución de revestimiento que aplica un revestimiento que contiene resina como se ha descrito antes.

A continuación se da una ilustración de un concentrado de este tipo:

EJEMPLO VII

5.78 litros de una dispersión acuosa hidrófoba de una resina hecha como se describe más adelante y que contiene 46% de sólidos en peso:

3.78 litros de una solución al 50% en peso de sacarosa.

Los dos líquidos se mezclan y dan una dispersión lechosa y viscosa, estable, que puede guardarse indefinidamente y proporcionará, después de su dilución hasta 4% de sólidos en peso y en combinación con un volumen igual de una solución

15 agua del CrO_3 al 6% en la forma de $\text{Zn Cr}_2\text{O}_7$, un baño de revestimiento que cuando se aplica con rodillos cubiertos de caucho da un revestimiento muy eficaz sobre aceros inoxidables AISI de los tipos 300 y 300 sobre aluminio y sobre acero galvanizado, con una cura de 5 segundos a 204°C .

20 La dispersión antes mencionada de resina se prepara mezclando:

3500 mililitros de agua desionizada.

200 gramos de para-normal octil fenoxi octaetoxi etanol.

1000 gramos de metil metacrilato que no contiene ningún inhibidor.

30 300 gramos de etil acrilato que no contiene ningún inhibidor.

25 mililitros de una solución de 0.3 gramo de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (calidad reactivo) en 200 mililitros de agua desionizada.

9 gramos de persulfato de amonio.

Esta mezcla a la temperatura ambiente se introduce

265703

28 FEB 1961



en un recipiente de vidrio y se agita mientras se le añaden:

9 gramos de metabisulfito de sodio

2.5 gramos de hidropéroxido de t-butilo.

Se continúa la agitación hasta que baja la temperatura después de una producción inicial rápida de calor. La mezcla de la reacción se enfría después a la temperatura ambiente y se le añade otro lote de los mismos ingredientes, estando todos, excepto, el hidropéroxido de p-butilo, disueltos en una cantidad de agua desionizada que es 1/4 de la usada en el lote original. Después se añade el hidropéroxido de t-butilo agitando para hacer que el segundo lote reaccione y lleve el contenido de resina hasta aproximadamente 46%.

En lugar de la resina del Ejemplo VII pueden usarse otras resinas como homopolímeros de metil metacrilato, resinas alquíd, copolímeros butadieno-estireno, poliestireno cloruro de polivinilo e incluso politetrafluoroetileno, con resultados semejantes. En general, la proporción de la resina al agente reductor debe estar comprendida entre aproximadamente 1:3 y 6:1 en peso, y los concentrados tienen por lo menos aproximadamente 30% de ingredientes no-volátiles (esencialmente resina más agente reductor) en peso.

Se observará a este respecto que la resina politetrafluoroetileno no forma una película uniforme y adherente de resina cuando se usa de acuerdo con la presente invención, pero que el revestimiento final que produce puede cepillarse o frotarse para separar las partículas sueltas dejando un revestimiento muy ligero que tiene muy buena resistencia a la corrosión. Las resinas que son de una naturaleza semejante a la cera, como politetrafluoroetileno o incluso polietileno, no proporcionan un revestimiento apropiado para recibir una capa de pintura de

265703

28 FEB 1964



recubrimiento, por ejemplo, particularmente cuando están presen-
 tes en el revestimiento en una concentración no mayor de 25%.
 Sin embargo, el grado de resistencia a la corrosión comunicado
 por los revestimientos que contienen resinas, sean o no semejan-
 tes a una cera, es tan grande que no es necesario aplicar pelícu-
 las protectoras adicionales. Por otro lado, cuando se usan re-
 sinas hidrofílicas, como ácido poliacrílico, la protección contra
 la corrosión es mucho menos perfecta.

Pueden incorporarse también pigmentos en las dispersio-
 nes concentradas de resina antes mencionadas, o, cuando se desean
 mezclas que no contengan ninguna resina, pueden incorporarse los
 agentes reductores en las dispersiones del pigmento del tipo
 a que se ha hecho referencia por ejemplo en las solicitudes de
 patente originales. Son ejemplos eficaces de dichos concentrados:

EJEMPLO VIII

- 50 cc. de una solución al 50% en peso de sacarosa
 en agua
 - 285 cc. de una resina acrilato preparada como se ha
 descrito en el Ejemplo VII pero con una razón del
 metil metacrilato al etil acrilato de 1:4 en peso.
 - 157 cc. de una dispersión acuosa de una mezcla de 95%
 de negro de humo y 5% de azul de ftalocianina, te-
 niendo la dispersión un contenido de sólidos de 25%
 y estando estabilizada con para-normal octil fenoxi
 tri-etoxi etanol en una concentración de 0.05%.
- Los tres ingredientes se mezclan juntos para formar
 una dispersión estable que se observará sin que se deposite
 ninguno de los ingredientes. Antes de usarla, puede mezclarse
 primero con 100 cc de una solución acuosa de dicromato de cinc
 que tiene una concentración de 1.05 gramos de dicromato de



265703

cinc por ce. y que se diluye despues hasta un litro con agua.
 La mezcla resultante forma un revestimiento negro muy eficaz
 sobre acero desnudo ya sea al natural o previamente decapado
 con ácido nítrico, si la mezcla se aplica al acero con rodillos
 de caucho y el acero así revestido se calienta despues con una
 llama de gas a 204°C. durante un segundo y medio.

EJEMPLO IX

300 cc. de la dispersión de resina acrilato semejante
 a la del Ejemplo VII, vendida por Rohm and Haas,
 10 Filadelfia, Pensilvania, con su designación
 RHODIPLEX C-72.

50 cc. de una solución acuosa de para-normal octil
 fenoxi tetra-etoxi etanol que tiene una concentra-
 ción de 20% en peso.

15 100 cc. de una solución acuosa al 50% en peso de sa-
 carosa.

200 cc. de una dispersión acuosa de azul ftalocianina
 que contiene 25.6% de pigmento en peso y estabili-
 zada con 0.1% del anterior para-normal octil-fenoxi
 tetraetoxi etanol.

50 cc. de una dispersión acuosa de dióxido de titanio
 que contiene 36% de TiO₂ en peso y 3.3% de hidróxi
 etil celulosa.

La mezcla resultante puede guardarse durante periodos
 25 de tiempo indefinidos, aunque despues de transcurrir algún tiempo
 el dióxido de titanio se depositará en el fondo. El material
 depositado se vuelve a dispersar facilmente agitando.

Antes de aplicar el revestimiento pueden añadirse a la
 30 mezcla 300 cc. de una solución acuosa de dicromato de cinc que
 tiene 0.7 gramo del dicromato por mililitro, y entonces está

28 FEB



lista para su aplicación con una pistola pulverizadora conven-
 cional. Los paneles de aluminio para la construcción así pul-
 verizados y curados después, manteniéndolos durante 10 segundos
 en una estufa de aire mantenida a 538°C., muestran una mejor
 5 resistencia los agentes atmosféricos que el aluminio anodizado
 coloreado.

Los paneles de acero al cromo ordinario, de acero ino-
 xidable, de acero aluminizado, de acero galvanizado y de acero
 desnudo revestidos de una manera semejante son paneles muy sa-
 10 tisfactorios para recubrimientos superficiales en la construc-
 ción de edificios. Pueden usarse también otros pigmentos como
 rojos de óxido de hierro, amarillos cromo y óxido de cromo, etc.,
 en lugar de los pigmentos de los ejemplos anteriores, o bien
 pueden combinarse con otros pigmentos para dar diferentes colo-
 15 res.

Otra fórmula que no contiene ningún pigmento es como
 sigue:

EJEMPLO X

- 3.78 litros de una dispersión de Teflón concentrada
 20 hasta aproximadamente 55% en peso de sólidos.
- 3.78 litros de una solución sacarosa al 50% en peso,
- 30 gramos de para-normal octil fenoxi hidroxi etoxi
 etanol.

La mezcla anterior es estable y puede guardarse du-
 25 rante muchos meses. Para usarla puede diluirse con 20 veces
 su volumen de agua y el material diluido se mezcla con una so-
 lución al 4.1/2% de dicromato de cinc en agua. Una pieza fun-
 dida con matriz a base de cinc que tiene un revestimiento de
 cromo sobre un revestimiento intermedio de níquel que a su vez
 30 está colocado sobre un revestimiento de cobre, cuando se sumer-

265703



se en la solución resultante y se calienta a una estufa a 199°C. hasta que el metal alcanza la temperatura de la estufa, deja una película blanqueada. Limpiando la película con un trapo deja una capa de revestimiento residual casi invisible que pesa aproximadamente 3 a 6 miligramos por 9 decímetros cuadrados y que aumenta enormemente la resistencia a la corrosión del metal revestido.

Algunos agentes reductores, como los que son sales ionizables, tienden a hacer inestables las dispersiones y es preferible evitarlos en la preparación de dispersiones concentradas que contienen resina y/o pigmentos. Los polialcoholes no iónicos como la sacarosa, la glicerina, etc., no muestran esa tendencia desestabilizadora.

El efecto resistente a la corrosión de la presente invención se obtiene también con latón, aluminio, cobre, cinc, y otros aceros incluyendo acero inoxidable 18-8, acero al cromo de 17% y alambre para piano con un contenido de carbono elevado.

Los agentes humectantes usados en los ejemplos anteriores son muy eficaces para mantener dispersadas las partículas de resina y/o pigmento, pero puede reemplazarse por otros agentes no-iónicos, aniónicos o catiónicos humectantes o suspensores sin afectar a la resistencia a la corrosión del revestimiento final.

Los revestimientos que no contienen resina y los que contienen resina pueden aplicarse también por una técnica de volteo en un tambor sobre objetos que son suficientemente pequeños para tratarlos así. A manera de ejemplo, pequeñas piezas fundidas para interruptores pueden voltearse en una canasta de acero inoxidable mientras las piezas se esparjan con una so-

265703

28 FEB



lución acuosa de 4% de dicromato de cinc y 1% de sacerosa.
 Se permite que el exceso de solución escurra mientras se conti-
 nua el volteo, y, continuando todavía el volteo, se sopla
 una corriente de aire no calentado a través de la canasta. Esta
 5 operación se continua hasta que todas las piezas se han secado,
 y después pueden calentarse en una estufa hasta una temperatu-
 ra de 173° C. para obtener mejores resultados. Las piezas están
 ahora listas para montarlas en los interruptores. El acero
 el carbón ordinario, los aceros de aleación, los aceros inoxi-
 10 dables, latón, cobre, aluminio, y en general todos los metales
 pueden revestirse de esta manera. Puede usarse también aire
 caliente en lugar del aire frío, si se desea.

Una canasta de volteo eficiente para la operación
 antes descrita puede hacerse con alambre de acero inoxidable
 15 18-8 de un diámetro de 1.58 mm. espaciados una distancia de 6.3
 mm., aunque pueden usarse otras dimensiones para otros tipos
 de artículos. El alambre de acero al carbono ordinario revestido
 con nylon puede usarse también en lugar del acero inoxidable
 para hacer la canasta. Los tambores de volteo ordinarios
 20 perforados pueden servir también pero son algo menos apropiados.

Pueden aplicarse también de la misma manera otras so-
 luciones de revestimiento, como las soluciones de CrO₃ que no
 contienen ningún dicromato y las soluciones que contienen resi-
 na.

25 Los objetos como las tuberías de acero para combusti-
 ble de los supomoviles y los componentes tanto internos como
 externos de los contadores de agua, pueden revestirse también
 convenientemente con los revestimientos sin resina o con resina
 de la presente invención. Las tuberías para combustible tienen
 30 generalmente una superficie interior de acero desnudo que puede

265703



oxidarse a consecuencia de la humedad presente en el combustible. Para tratar estas tuberías, se introduce la mezcla de revestimiento de la presente invención en la tubería y después se fuerza un tapón algo sueltamente ajustado a través de la tubería, por ejemplo por aire a presión, para limpiar el exceso de solución. La tubería así tratada se calienta después a una temperatura elevada. Cuando el tapón se ajusta demasiado apretado, la concentración de la solución de revestimiento debe ser muy grande, ya que de otra manera solo quedarían películas muy delgadas de la solución sobre la pared del tubo.

En relación con el uso en los contadores de agua, los componentes internos de los contadores son protegidos muy eficazmente contra la corrosión durante períodos de tiempo considerables incluso aunque dichos componentes permanecen sumergidos en agua continuamente durante su uso. Dichos componentes internos hechos de acero inoxidable tendrán también una vida útil mucho mayor cuando se les somete a dicho tratamiento de revestimiento.

Una característica de la presente invención es que pueden aplicarse revestimientos extraordinariamente protectores partiendo de una mezcla a base de agua y en una sola aplicación. Se evitan así completamente los peligros de incendio asociados con los solventes inorgánicos y una aplicación de un solo paso es particularmente deseable puesto que el agente curador exige un tratamiento tan corto que puede efectuarse sobre una línea de producción que se mueve rápidamente sin necesidad de emplear hornos excesivamente largos.

Cuando la cantidad del agente reductor se disminuye de modo que la conversión del cromo es inferior a 40%, aumenta el tiempo necesario para la curación y empieza a convertirse

28



265703

en un obstáculo serio. Por ejemplo la eliminación completa de un agente reductor de las formulas para revestimiento que contienen resina-dicromato producen revestimientos que son sensibles a la humedad y no proporcionan suficiente protección a menos que la curación se realice durante por lo menos 5 minutos a una temperatura mínima de 176°C. Incluso así, la conversión del cromo es de aproximadamente 30% con una razón resina-a-dicromato de aproximadamente 2:1 (considerando solamente el contenido de 30% del dicromato), y la conversión es aún menor con proporciones menores de resinas.

Esos revestimientos insuficientemente convertidos se mejoran muchísimo por un lavado con agua caliente. Por ejemplo, un producto revestido como se ha indicado en el Ejemplo IX anterior y curado durante 10 minutos a 163°C., desarrolla una resistencia mejor a la corrosión y un color más brillante si se lava durante un minuto con agua a 82°C. despues de la curación. Despues de ese lavado, la conversión del cromo alcanzó aproximadamente 85%. Para obtener esta mejora los lavados deben provocar la conversión de hasta por lo menos 50% y generalmente es necesario un tratamiento de por lo menos medio minuto con agua a 71°C. o más caliente. La misma mejora se obtiene aproximadamente con todas las resinas y todos los pigmentos.

A continuación se dan otros ejemplos de fórmulas para revestimientos de la presente invención.

EJEMPLO XI

408 cc. de la dispersión de resina acrilato del Ejemplo IX.

33 cc. de una solución acuosa de para-normal octil fenoxi tetra-etoxi etanol que tiene una concentración de 20% en peso.

265703

28



6.8 cc. de una solución acuosa al 67% en peso de sacrosa (densidad 1.33).

200 cc. de una dispersión acuosa de pigmento de TiO_2 que contiene 36% de TiO_2 en peso y 3.3% de hidroxietil celulosa en peso (densidad 1.4).

A la mezcla resultante se le añaden 133.5 cc. de una solución acuosa de dicromato de cinc en una concentración equivalente a 0.75 gramo de ácido crómico por cc. y el producto final se diluye a 1 litro con agua. Inmediatamente está lista para su pulverización, para su aplicación por inmersión, con un pabillo, etc., tiene una razón resina-a-ácido crómico de 2:1, y puede almacenarse durante una semana o más si se seca, antes de usarla.

EjemPlo XII

455 cc. de la dispersión de la resina acrilato del Ejemplo IX.

33 cc. de una solución acuosa de para-normal octil fenoxi tetra-etoxi etanol que tiene una concentración de 20% en peso.

6.8 cc. de una solución acuosa al 67% en peso de sacrosa (densidad 1.33).

200 cc. de una dispersión acuosa de una mezcla de 95% de negro de humo y 5% de azul ftalocianina, teniendo la dispersión un contenido de sólidos de 35% en peso y estando estabilizada con 0.05% de para-normal octil fenoxi trietoxi etanol.

54 cc. de una dispersión acuosa de dióxido de titanio que contiene 36% de TiO_2 en peso y 3.3% de hidroxietil celulosa.

La mezcla anterior se combina con dicromato de cinc



265703

5 y se diluye con agua en la misma proporción que la mezcla semejante del Ejemplo XI y puede pulverizarse también directamente o aplicarse de cualquier otra manera apropiada. Esta mezcla produce un revestimiento que tiene una razón resina-a-ácido crómico de 3.25:1.

10 Como se ha indicado antes, los efectos deseables del ácido crómico o el dicromato, que incluyen comunicar una característica termo-endurecedora a las resinas termo-plásticas mezcladas con ellos, y también una reducción considerable del tiempo de curación para las resinas termo-endurecedoras mezcladas con ellos, se obtienen con razones resina-a-ácido crómico tan elevadas como 5:1. Las resinas termoendurecedoras que normalmente exigen minutos para curar estarán completamente curadas o endurecidas en un segundo o dos cuando se combinan con ácido crómico o uno de los dicromatos anteriormente mencionados de acuerdo con la presente invención.

15 Con razones mayores de resina-a-ácidos crómico, el revestimiento tiende a parecerse a un revestimiento puramente resinoso y no muestra la resistencia aumentada a la corrosión que se obtiene cuando la proporción es menor.

20 Las fórmulas para revestimiento de la presente invención son especialmente eficaces cuando el cromo hexavalente está en la forma de dicromato de cinc. Este dicromato es barato al mismo tiempo que muy soluble en agua y además muestra una tendencia sumamente baja a oxidar los agentes reductores cuando está disuelto en agua. Por consiguiente, es la forma preferida de cromo hexavalente.

25 Evidentemente, son posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las enseñanzas que se han expuesto. Por consiguiente, debe entenderse que den-

2657038 FEB 1967



tro del campo de las cláusulas adjuntas, la invención puede practicarse de otras maneras que como se ha descrito específicamente.

N O T A

5 Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

1.- Método de protección de metales contra la corrosión que se caracteriza por el hecho de aplicar a una superficie del metal una dispersión acuosa compuesta de:

- 10 (a) un dicromato soluble en agua de un metal que tiene una valencia mayor de uno;
- (b) un agente reductor compatible para el ácido crómico
- y
- (c) un pigmento

15 siendo el agente reductor de naturaleza tal que hace que el cromo del dicromato sea reducido al estado trivalente cuando la dispersión se calienta a la temperatura de por lo menos aproximadamente 133°C., estando dicho agente reductor a una concentración adecuada para que aproximadamente 70 a 95% del cromo sea

20 así reducido, y hallándose el pigmento aproximadamente a la concentración de 10 a 75% en peso del dicromato, y siendo el metal así revestido calentado a una temperatura comprendida entre aproximadamente 133°C. y 232°C. para secar la dispersión aplicada y provocar la reducción antes indicada, ajustándose la cantidad de dispersión aplicada al metal de manera que proporcione

25 un peso del revestimiento, después del calentamiento, de por lo menos 100 miligramos por cada 8 decímetros cuadrados.

2.- Método según la reivindicación anterior, caracterizado en que el pigmento corresponda a la clase que comprende



pigmentos de ftalocianina, TiO_2 , carbón, y óxido de hierro.

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado en que la dispersión contiene también partículas de resinas dispersadas en una concentración en peso no mayor de dos veces el peso del dióxido.

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho metal se encuentra en la forma de acero al carbono ordinario y la dispersión contiene partículas de cinc metálico de un tamaño inferior a 50 micras.

10 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado en que el tratamiento se lleva a cabo con dicromato de cinc.

6.- Método según la reivindicación 3, caracterizado en que la dispersión se aplica por pulverización.

15 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado en que la pulverización se realiza con una corriente comprimida dirigida para evaporar por lo menos aproximadamente tres cuartas partes del dispersante antes de que la pulverización llegue a la superficie metálica, y el peso del revestimiento después de calentarlo es de por lo menos 1000 miligramos por 9 decímetros cuadrados.

20 8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por revestir un metal ferroso con un metal elegido en la clase que consiste en cinc y estaño, caracterizado por el paso de solvente primero la superficie del metal ferroso a un decapado para eliminar 50 a 400 miligramos de metal por 9 decímetros cuadrados y aplicar después el revestimiento sobre la superficie decapada.

25 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por la preparación de una mezcla seca compuesta de 3 a 5 partes en peso de CrO_3 , y 1 a 2 partes en peso de un agente reductor.



265703

sólido soluble en agua para el CrO_3 , siendo dicho agente reductor compatible con una solución acuosa al 4% de CrO_3 de por lo menos un día a 26.6°C . pero que reacciona con el CrO_3 en películas de dicha solución a temperaturas superiores a 100°C . para
5 provocar la reducción de aproximadamente 40 a 95% del cromo en el CrO_3 al estado trivalente.

10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado en que el agente reductor está constituido por un polialcohol.

11.- Método según la reivindicación 9, caracterizado
10 en que el agente reductor está constituido por azúcar.

12.- Método según la reivindicación 9, caracterizado en que el agente reductor está constituido por sacarosa.

13.- Método según la reivindicación 9, caracterizado en que cual la mezcla contiene también un compuesto elegido en
15 la clase que consiste en los óxidos y carbonatos de cinc, magnesio, aluminio, calcio y estroncio en una proporción que llega hasta la que es estequiométricamente necesaria para formar un dicromato con el CrO_3 .

14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado
20 por la combinación con un agente reductor constituido por sacarosa.

15.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por la preparación de una mezcla que comprende esencialmente:
25 (I) un dicromato de un metal elegido en la clase que consiste en cinc, magnesio, calcio, estroncio y aluminio, y (II) un agente reductor sólido soluble en agua para dicho dicromato, siendo dicho agente reductor compatible con una solución acuosa al 4% de dicho dicromato durante por lo menos un día a 26.5°C ., pero reaccionando con el dicromato en películas de dicha solución a
30 temperaturas superiores a 100°C . para provocar la reducción de



265703

aproximadamente 40 a 95% del cromo en dicho dicromato al estado trivalente.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado por la combinación con un agente reductor constituido por sacarosa.

17.- Método según la reivindicación 1, caracterizado esencialmente por comprender la dispersión acuosa de una resina hidrófoba en cuya dispersión se disuelve un agente reductor no-iónico para el CrO_3 , siendo el agente reductor compatible con una solución acuosa al 4% de CrO_3 durante por lo menos un día a 26.5°C ., pero reaccionando con el CrO_3 en dicha solución a temperaturas superiores a 100°C . para producir la reducción del cromo en el CrO_3 al estado trivalente, estando la proporción de resina al agente reductor comprendida entre aproximadamente 1:2 y 6:1 en peso y teniendo el concentrado por lo menos aproximadamente 30% de no-volátiles en peso.

18.- Método según especifica la reivindicación 17, caracterizado por la combinación con un agente reductor constituido por sacarosa.

19.- Método según especifica la reivindicación 17, caracterizado por la combinación de una dispersión que contiene un pigmento dispersado.

20.- Método de protección de metales contra la corrosión.

Esta memoria consta de cuarenta y cinco páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 28 FEB. 1961

28 FEB 1961



265703

Fig. 2.

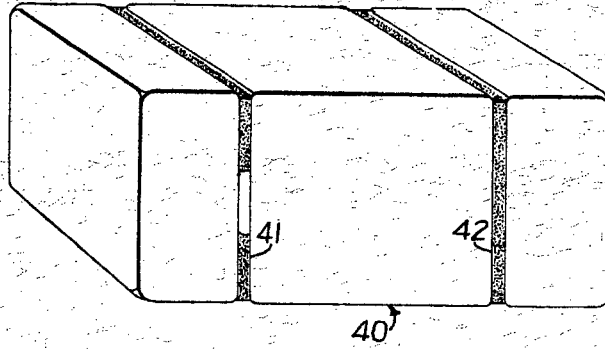
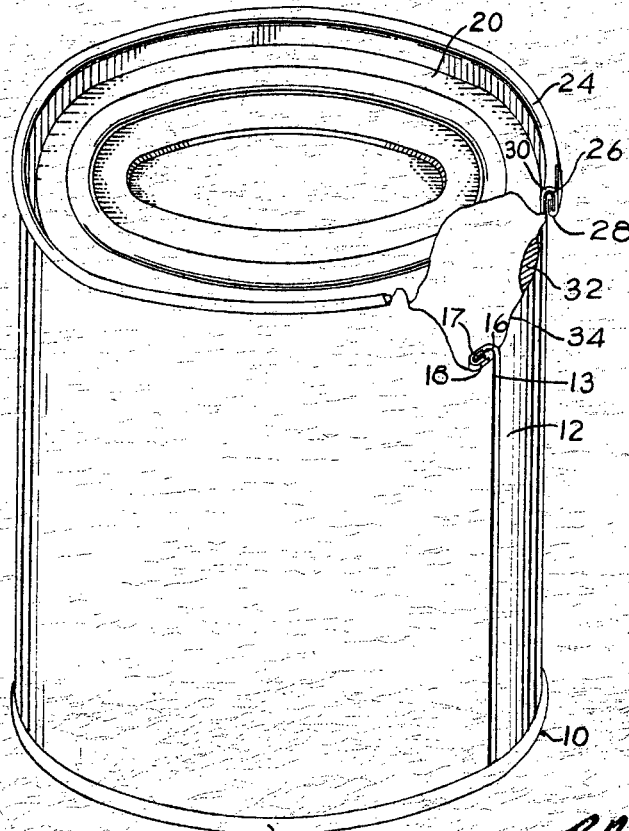


Fig. 1.



222

Handwritten signature
R. G. ROSE, M. E.
P. O. BOX 1000
PITTSBURGH, PA.