



338845

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ELECTRO-RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES CONDUCTORAS", a favor de la Firma PETER STOLL, entidad austriaca, residente en Guntramsdorf, Mödlingerstr. 122, N.Ö (Austria)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la invención es un procedimiento para el recubrimiento eléctrico de superficies conductoras en un baño de conductibilidad eléctrica propia o adquirida, en especial con un agente filmógeno orgánico, para lo cual se emplea energía eléctrica en forma de impulsos positivos, negativos o combinados, de formación discrecional, siendo la duración de los impulsos positivos o negativos o en impulsos combinados, la diferencia de tiempo entre los impulsos parciales actuantes en distintas direcciones, igual o menor que 10^{-1} segundos.



338845

Los procedimientos de electro-recubrimiento de superficies conductoras hasta ahora conocidos, utilizaban la electroforesis. Este procedimiento electroforético, sin embargo, tiene el inconveniente, sobre todo, de que en el proceso de recubrimiento en el electrodo, esto es, en la superficie electro-conductora a recubrir, aparecen reacciones secundarias que dificultan, si no imposibilitan, un perfecto recubrimiento, especialmente en lo relativo a la homogeneidad y uniformidad de espesor de la capa.] Por regla general, tales reacciones secundarias indeseables se presentan al emplear baños muy impurificados por electrolitos extraños. Así, se conocen, por ejemplo, procedimientos para recubrir objetos metálicos con lacas, por vía química, utilizando corriente continua. En estos procedimientos, los baños son extraordinariamente sensibles a las impurezas, en particular a los iones extraños. También, los baños sólo pueden ser utilizados en estrechos límites de conductibilidad, totalmente determinados. Con el mismo fundamento, para la preparación del baño es necesario utilizar agua destilada o completamente desionizada, lo cual eleva los gastos para establecer la instalación correspondiente. Además, en los baños que se encuentran en explotaciones mayores, ocurren siempre más averías, particularmente al utilizar



1967

338845

determinados métodos de tratamiento previo (por ejemplo, cierto proceso con fosfato de cinc), con lo que, en caso de emplear tensiones más reducidas, aparecen dificultades de adherencia de la película separada y, con tensiones mayores, la película resulta áspera y con burbujas.

Además, ha resultado, que con la aplicación industrial en serie, del procedimiento de barnizado, que se califica como proceso de electro-recubrimiento, la llamada dispersión del baño es un factor esencial. Por eso se entiende que, con tal procedimiento, análogamente a la galvanotecnia, existe la posibilidad de recubrir también, con suficiente espesor, las cavidades eléctricamente blindadas o apantalladas, por ejemplo, la parte interna de los tubos.

Sabido es que, para lograr esta buena dispersión del baño, es ventajoso trabajar con tensiones elevadas, de preferencia por encima de 200 V y con un alto contenido de cuerpos sólidos en el baño. Como alto contenido en cuerpos sólidos en el baño se entiende un contenido disuelto en agua, de resinas adhesivas orgánicas, separables eléctricamente y pigmentos dispersados, en esencia, por encima del 10%. Sin embargo, si se emplean tan elevados porcentajes de cuerpos sólidos en el baño, con tensiones por encima de 200 V, entonces, el



338845

recubrimiento resulta con una superficie áspera, porosa y además, diferencias indeseadas de espesor en la capa.

5. Para evitar las dificultades que se presentan en los procedimientos conocidos, se han producido invenciones concretas que se basan en nuevos conocimientos sobre el mecanismo electroquímico de la descarga de sustancias filmógenas orgánicas empleadas, particularmente, para el electro-recubrimiento de objetos de metal, o bien de superficies conductoras. Estos nuevos conocimientos condujeron a un método, también nuevo, para el electro-recubrimiento y, con ello, al procedimiento según la invención, en el que la separación de la película sobre la superficie conductora a recubrir, 10. o bien sobre el objeto de metal, se efectúa por una reacción secundaria, con lo cual, la descarga de los iones OH se verifica en la superficie de los electrodos. 15.

Los radicales OH formados por la descarga en los electrodos originan, a base de sus propiedades ácidas, por una parte una precipitación química del material filmógeno, por ejemplo, de laca en la superficie de los electrodos y por otra parte, la formación de oxígeno en estado atómico. 20.

Ahora bien, el oxígeno posee una sobretensión relativamente reducida, como primer paso de una serie de reacciones electroquímicas de realización ulterior, 25.



338845

en el electrodo tiene lugar la descarga de iones OH.

Pero, como que una reacción electroquímica determinada, sólo puede realizarse con un potencial determinado, que depende de la composición y concentración de los compo-

5. nentes individuales de un baño, resulta, que otras reacciones electroquímicas realizables en el electrodo después de la descarga del oxígeno, sólo pueden tener lugar a potenciales más elevados que los del oxígeno.

10. Al aplicar una tensión a los electrodos, el potencial va subiendo a mayores valores, según la concentración de las sustancias participantes en la reacción electroquímica, esto es, en dependencia de la composición del baño y de la concentración de los distintos componentes del baño, en un tiempo influenciado por
15. las proporciones dadas.

20. Si se aplica, pues, al electrodo un impulso de tensión de amplitud constante, por lo tanto, un impulso en rectángulo, resulta entonces una súbita y empinada elevación de tensión. Este proceso corresponde a la carga de capacidad de doble capa. Sólo después de la carga de doble capa es cuando tiene lugar la primera reacción electroquímica, esto es, la descarga en el electrodo de una clase determinada de iones correspondiente al valor del potencial. Durante esta reacción
25. de descarga, el potencial de los electrodos aumenta so-



338845

lo, de modo insignificante. Debido a este proceso de
descarga, la concentración de las clases de iones par-
ticipantes en la descarga, bajan a cero en la super-
ficie de los electrodos dentro de un cierto tiempo lla-
mado "tiempo de transición". Solo cuando el impulso de
5. tensión aplicado desde fuera es aún activo, puede el
potencial de los electrodos ir subiendo a valores ma-
yores y dar lugar a nuevos procesos electro-quími-
cos. Se sabe ya, que el tiempo de transición es un
10. determinado proceso electroquímico, claramente definible,
sólo cuando la amplitud de impulso es igual al poten-
cial subordinado a una clase de iones. Por ello, es
también explicable, que en una elevación de la ampli-
tud del impulso promueva una reducción del tiempo de
15. transición, porque el empobrecimiento de la clase de
iones participantes en la reacción electroquímica, debe
verificarse en la superficie de los electrodos en un
tiempo más reducido. De ello resulta la obligada con-
clusión de que, cuanto más elevada se elige la amplitud
20. del impulso, tanto más corto es el tiempo de impulso
utilizable. Especialmente con impulsos de alta tensión,
se debe trabajar con una duración de impulsos sumamente
corta. De las explicaciones expuestas se ve claramente,
que un depósito correcto y sin fallo de sustancia filmógena,
25. con predominio de tal naturaleza orgánica, sólo es posible



338845

- cuando se evita el llegar a valores de potencial más elevados, en los que pueden ocurrir reacciones electroquímicas perturbadoras e indeseables. Esto se logra, según la invención, si antes de llegar a un valor de potencial más elevado, perjudicial, se corta la corriente en el circuito eléctrico y, con ello, también queda parada la reacción electroquímica hasta la renovada difusión ulterior de los iones a concentración suficiente en la capa límite de fases de la superficie de los electrodos. Luego, el
5. proceso descrito puede ser repetido. Por lo tanto, también es objeto de esta invención, asimilar la duración de los impulsos de corriente o bien de tensión, al tiempo de transición y elegir la sucesión de impulsos de manera que, entre dos impulsos sucesivos, se de tiempo
10. suficiente para una difusión ulterior de los portadores de carga participantes en la reacción electroquímica en la superficie de los electrodos.
- 15.

La figura 1 ilustra el desarrollo del potencial en la descarga de un determinado portador de carga, por ejemplo, de iones de inc en un electrodo de amalgama, a base de un impulso escalonado cuya duración corresponde, prácticamente, al tiempo de transición. El primer escalón del impulso es de muy corta duración y provoca la empinada elevación de potencial en el electrodo y,

20. al mismo tiempo, la carga de la doble capa. La elevación

25.



338845

de la segunda porción de impulso corresponde, en la representación indicada, al valor del potencial, en el cual se verifica la descarga del portador de cargas, esto es, el desdoblamiento de la concentración sobre el valor

5. cero.

Si el segundo escalón del potencial es más elevado en una amplitud, que el potencial de descarga de la clase de iones determinada, la curva del potencial se desarrolla en esta parte, más paralela al eje, pero

10. en constante elevación. La pendiente de la elevación depende del impulso realmente aplicado. Inversamente, se produce un descenso de una parte concreta de la curva de potencial, cuando la amplitud del impulso es más reducida que la altura del potencial de descarga. Después

15. de la neutralización del portador de cargas y de la permanencia de la energía aportada al electrodo desde fuera, se produce de nuevo una elevación de potencial, a un nivel mayor en el cual tiene lugar, luego, el

20. proceso de descarga de otra clase de iones, eventualmente, con otro tiempo de transición. El número de escalones que presenta la curva potencial indicada en la figura 1 depende de la duración de la tensión aplicada desde fuera o bien, del largo de los impulsos aplicados y además, está determinado aún, por la composición del

25. baño, o bien de sus impurezas por electrolitos extraños.



= 9 =

338845

- La figura 2 muestra ahora, un impulso combinado en rectángulo con una parte negativa y otra positiva, cuyo valor medio de tiempo no es igual a cero. La duración total de impulsos combinados se elige, en general, en el orden de magnitud de $\frac{1}{2}$ segundo. Por el procedimiento según la invención, en el cual se consideran, la superficie del tiempo de impulso, el producto: tiempo de transición potencial de descarga del portador de carga participante en la reacción electroquímica, así como la variación de la serie de impulsos y del tiempo de recubrimiento, es posible trabajar con concentraciones, tanto muy altas como muy bajas de sustancias fijas en el baño, así como con baños muy impurificados por electrolitos extraños y, a pesar de ello, obtener una superficie recubierta impecable, lisa y sin poros. Además es posible variar, entre amplios límites y sin precauciones especiales, el espesor de la capa de película superficial preparada con el procedimiento según la invención. También, según el nuevo procedimiento, después de un prolongado funcionamiento, ya no es necesario regenerar los baños con ayuda de las medidas empleadas hasta ahora, como son, hacerlos circular con una bomba, por un intercambiador de iones, por diálisis o por electrodiálisis de electrolitos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Asimismo no se presentan las deficiencias inheren-



338845

- tes a los procedimientos conocidos, como son, la adherencia insuficiente al emplear tensiones reducidas o la superficie áspera o con burbujas por aplicar tensiones más elevadas, debido a que, con el uso de impulsos de corriente,
5. aún con amplitudes de impulso de distinta magnitud, puede elegirse correctamente la superficie del tiempo de impulsión para el proceso electroquímico. Por la adecuada elección de la superficie del tiempo de impulso, se puede prevenir, durante el recubrimiento, la disgregación de la capa
10. cohesiva, defecto inevitable en los procedimientos actuales y, por lo tanto, mejorar mucgo la resistencia a la corrosión.

La figura 3 muestra un ejemplo de impulso en trapecio.

15. La figura 4 muestra un impulso en rectángulo, solo con la parte positiva.

Los ejemplos que siguen aclaran y completan la descripción del empleo del procedimiento según la invención



1967

338845

EJEMPLO 1

- Partiendo de una resina acrílica acuosoluble, por pigmentación adecuada, neutralización con amoníaco y dilución con agua desionizada, se prepara un baño con
5. un contenido del 1% de sustancia fija. El procedimiento según la invención se realiza en una cubeta de vidrio provista de un agitador, Como pieza metálica para recubrir, se emplean placas de hierro fosfatado, Como cátodos sirven dos electrodos de metal situados en ambos
 10. extremos de la cuba de vidrio; luego, de un circuito exterior, se aplican impulsos trapeziales a los dos cátodos y a un ánodo de placa sumergido, que se producen del modo usual, mediante una instalación de tiristores maniobrada electronicamente. El tiempo de transición,
 15. después de añadir electrolito y electrolito extraño (por ejemplo monofosfato dietílico) hasta una concentración del 2%, se determina con 50 ms referido a la sustancia fija del baño. La superficie del tiempo de impulso se escoge de modo que la duración de impulso sea de 30 ms y la amplitud de impulso alcance 200 V. El
 20. intervalo de impulsos más favorable, fué fijado en 120 ms. Con un baño de este tipo y con ayuda del método de impulsos, la superficie que se obtiene en una placa recubierta, es completamente lisa y sin poros.



338845

Composición del baño (laca rojo escarlata)

| | | |
|----|-------------------------|---------------|
| | Silicato de aluminio | 57,- g |
| | Anaranjado de molibdato | 19,4 g |
| | Violeta permanente MR | 15,1 g |
| 5. | Rojo de óxido de hierro | 5,8 g |
| | Bioxido de titanio | 3,6 g |
| | Resina acrílica (60%) | 835,- g |
| | Agua | <u>64,1 g</u> |
| | | 1000,0 g |

10. Este concentrado se diluye con 5000 g de agua, neutralizando con amoníaco.

El líquido del baño acusa un contenido en sustancia sólida del 10% (porcentaje en peso).

Preparación de la resina acrílica antes citada:

15. 70 partes de butanol
8 partes de ácido acrílico
15 partes de amida acrílica
25 partes de estírol
25 partes de éster butílico del ácido acrílico
20. 1 parte de peróxido de di-ter.butílico
5 partes de ter.dodecilmercaptan

Se disuelve la amida acrílica en el butanol y se añaden los participantes usuales en la reacción. Después de exponer una parte de la mezcla, se activa la polimerización por calentamiento y, al llegar a la temperatura

25.



338845

de reflujo, se añade el resto de la mezcla en un espacio de tiempo de 2 a 3 horas. La polimerización completa se controla por el contenido en sustancia fija, por lo que, eventualmente, se ha de añadir acelerante.

5. Terminada la polimerización, a la solución viscosa, límpida, se le agregan 12,7 partes de paraformaldehído y la mezcla reaccionante se mantiene a la temperatura de reflujo hasta que no se separe más agua (unas 2 o 3 horas).

10. Por aplicación del vacío, se destila una parte del butanol, concentrando la solución todo lo posible. Después de neutralizar con dimetiletanolamina, la resina es soluble en agua. Se prepara una solución al 60% y se la introduce en el baño descrito anteriormente.

15. La capa separada electroféricamente es endurecida a 160°C.

EJEMPLO 2

20. En primer lugar se prepara un concentrado de capa adhesiva y de aquí, por neutralización con lejía de potasa cáustica y dilución con agua corriente, se monta un baño con un contenido del 25% de sustancia fija. En un baño así, por el empleo de una base inorgánica y de agua dura ordinaria, existe ya una concentración de electrolito tan elevada, que no sería posible un recubrimien-



338845

- to de tipo usual. De nuevo, en este caso, el procedimiento según la invención reportó excelentes resultados. La determinación del tiempo de transición dio 15 ms. Fue elegido un impulso trapecial con flancos no muy empinados, una altura de impulso de 200 V y una duración del mismo de 75 ms. Así se pudo conseguir un recubrimiento correcto. Además, fue posible lograr, sin dificultades, distintos espesores de capa por medio de una adecuada elección de la serie de impulsos y del tiempo de recubrimiento. Así para un espesor de capa de 20 μ y, intercalando pausas de impulsos de 50 ms, el tiempo de recubrimiento fue de 120 segundos. Se ha de mencionar, además, que en el caso anterior se eligió siempre el tiempo de un impulso menor que el tiempo de transición.
- 5.
- 10.
15. Composición del baño (laca roja)
- | | |
|-------------------------|--------------|
| Rojo de óxido de hierro | 70 g |
| Cromato de bario | 58 g |
| Resydrol P410 | <u>872 g</u> |
| | 1000 |
20. El concentrado se lleva a un contenido en sustancia fija del 25%, neutralizando con KOH.



338845

EJEMPLO 3

Una combinación de melamina y resina fenólica, después de pigmentación apropiada, se neutraliza con una base inorgánica y se diluye con agua, lo que da un baño de un 15% de sustancia fija.

- 5.
- Como ánodos se suspenden en el baño delgadas planchas de hierro llevando a cabo el proceso de recubrimiento con ayuda de impulsos en rectángulo combinados. La duración de impulso en este ejemplo, se eligió de 20 ms con una altura de impulso de 600 V. El intervalo de impulsos fue de 60 ms. El tiempo de recubrimiento curó 60 segundos, logrando en este tiempo un espesor de capa de 20 my. A pesar del alto contenido de sustancia fija del baño y de la muy elevada amplitud de impulso, la superficie recubierta presentó un estado liso, sin poros y homogéneo.
- 10.
- 15.

- Es evidente, que el proceso según la invención, para el electro-recubrimiento de superficies conductoras no está limitado solamente a los ejemplos mencionados en la descripción.
- 20.

Otra ventaja del nuevo procedimiento consiste en la aplicabilidad de rectificadores con modulación de rejilla o de conexiones de tiristores para la generación de impulsos de cualquier forma, por lo que no es neces-



338845

rio el empleo de transformadores reguladores, costosos y complicados.

5. Otra ventaja de este procedimiento es la de poder utilizar en él, los dispositivos auxiliares ya conocidos que se empleaban en los procesos electroforéticos practicados hasta ahora, como por ejemplo, diafragmas y dializadores.

Composición del baño (verde claro)

| | | |
|-----|-------------------------|-------------------------------------|
| 10. | Bióxido de titanio | 166 g |
| | Silicato de aluminio | 11 g |
| | Verde Heliogen | 6,1 g |
| | Azul Heliogen | 1,2 g |
| | Resydrol II 471 | 733,7 g |
| 15. | Endurecedor (Cymel 300) | 82 g (Hexametoximetil- melamina) |
| | | <hr/> |
| | | 1000 g |

El concentrado se lleva, por adición de agua, a un contenido en sustancia fija del 15%, neutralizando con KOH.

20. EJEMPLO 4

Composición del baño (color tierra)

| | |
|----------------------|---------|
| Silicato de aluminio | 100,8 g |
| Bióxido de titanio | 112,8 g |

= 17 =



1957

338845

| | | |
|----|-------------------------|----------------|
| | Sombra MB 61 | 44 g |
| | Verde de oxido de cromo | 17,3 g |
| | Negro de humo | 1,4 g |
| | Resydrol M 490 (60%) | 1540 g |
| 5. | Agua | <u>183,7 g</u> |
| | | 2000 g |

Por adición de 2000 g de agua, el concentrado se lleva a un contenido del 10% de sustancia fija, neutralizando con trietilamina.

10. El recubrimiento se lleva a cabo como en el ejemplo 3.



338845

REIVINDICACIONES

Descrito del objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente austriaca nº A 3165/66 del 4 de Abril de 1966.

5. 1. Procedimiento para el electro-recubrimiento de superficies conductoras en un baño conductor o hecho conductor de la corriente eléctrica, especialmente con un agente filmógeno orgánico, caracterizado por el empleo de energía eléctrica en forma de impulsos negativos, positivos o combinados, de cualquier configuración, con lo cual, la duración de los impulsos positivos o bien negativos o en los impulsos combinados, la diferencia de tiempo entre las porciones de impulsos que actúan en distintas direcciones, es igual o menor que 10^{-1} segundos.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque con el empleo de impulsos combinados, el valor del tiempo medio de estos, es distinto de cero.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o 2,
- 20.



338845

- caracterizado porque el intervalo entre dos impulsos sucesivos es del orden de magnitud del tiempo de difusión del portador de carga participante en la reacción electroquímica.
5. 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el intervalo entre dos impulsos sucesivos alcanza de 10^{-2} a 1 segundo.
10. 5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de impulsos de alta tensión.
15. 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, con impulsos combinados, la duración total de impulsos está dentro del orden de magnitud de 1/2 segundo.
20. 7. Procedimiento para el electro-recubrimiento de superficies conductoras.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Abril 1967

p. a. **JAIME ISERN**

p. p.


Dn. ROGUE SANZ HERRERO