

P.- 38.873

A Nr. 5309

"Dürr, Bpla III"

356029

Memoria descriptiva

27 AGO. 1963

27



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ECM GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE MATERIAL-
MATERIALBESCHICHTUNG mbH & CO.KG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER METALES O ALEACIONES ME-
TALICAS CONTRA LA CORROSION"

(Clase Internacional C23f C23b).

16.8.68



5 El invento concierne a un procedimiento para la protección de metales o de aleaciones metálicas contra la corrosión, y/o para la producción de una base adherente para un barniz o depósito de material sintético por aplicación de un revestimiento esencialmente orgánico utilizando corriente eléctrica.

10 Son conocidos numerosos procedimientos de proteger a metales o a aleaciones metálicas de ataques corrosivos, aplicando un revestimiento esencialmente orgánico, generalmente un revestimiento de barniz o de material sintético. Dicho revestimiento puede servir también como base adherente para un barniz o un depósito de material sintético especialmente decorativo. Partiendo de métodos de aplicación mecánicos, se han desarrollado en los últimos tiempos procedimientos que producen la deposición por vía electroquímica (barnizado electroforético, deposición anódica o catódica de material sintético). Para los problemas especiales que aparecen a este respecto se han presentado diferentes propuestas de solución (véase por ejemplo la memoria de la patente inglesa 1.050.172).

15

20

25 El presente invento se encuentra con la producción de un revestimiento esencialmente orgánico, por el procedimiento precedentemente bosquejado, en una cierta relación tecnológica. Sin embargo, no tiene como objeto la deposición de resinas sintéticas o de materiales sintéticos. El procedimiento para la protección de metales o de aleaciones metálicas contra la corrosión, y/o para la producción de una base adherente para un barniz o para un depósito de material sintético, por aplicación de un revestimiento esencialmente orgánico utilizando corriente eléctrica,

30



está caracterizado porque, sobre los metales o aleaciones metálicas conectados como ánodos o como cátodos en un baño acuoso que contiene uno o varios agentes tensioactivos, se aplica un revestimiento que consiste esencialmente en agente tensioactivo.

Preferiblemente, el revestimiento que consiste esencialmente en agente tensioactivo es tratado posteriormente en caliente, siendo convenientes temperaturas dentro del margen de 80 a 200°C.

Para la deposición electroquímica son especialmente apropiados agentes tensioactivos ionógenos, es decir aniónicamente activos o catiónicamente activos. Agentes tensioactivos apropiados son:

a) aniónicamente activos: productos de condensación de ácidos grasos, sales de sulfosuccinatos de alcohol; sales de semiésteres de ácido sulfúrico y de aceite de ricino (aceites de rojo turco), sulfatos de alcohol, fosfatos de alcohol, sulfonatos de alcohol, aril-sulfonatos de alcohol,

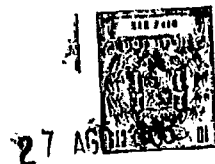
b) catiónicamente activos: sales de alcoholopiridinio, sales de alcoholamonio,

c) no ionógenos: aductos de polioxialcoholeno.

La concentración de agente tensioactivo se encuentra preferiblemente dentro del margen de 1 a 100 gramos por litro.

El valor de pH es preferiblemente de 3 a 14. Para el hierro se encuentra de la manera más conveniente por encima de 8, para aluminio, magnesio o sus aleaciones dentro del margen de 6 a 14.

De la formación del revestimiento insoluble en



agua pueden ser responsables diversas reacciones.

El agente tensioactivo puede formar compuestos insolubles con el objeto metálico conectado como ánodo o como cátodo.

5 La formación del revestimiento insoluble puede realizarse también por el tratamiento térmico (procedimiento de secado en estufa).

10 Finalmente, se puede producir una capa insoluble depositando uno después de otro, agentes tensioactivos catiónicamente activos y aniónicamente activos. En este caso, la deposición puede tener lugar catódicamente y anódicamente, o a la inversa. Sin embargo, también el primer agente tensioactivo puede ser precipitado catódicamente o anódicamente sobre el metal o la aleación metálica y el segundo
15 agente tensioactivo cargado de forma opuesta puede ser aplicado por un tratamiento posterior químico, es decir no eléctrico, y de esta manera puede formar el compuesto insoluble.

20 El recubrimiento electroquímico se realiza con corriente continua, con corriente alterna o con corriente continua superpuesta. Las tensiones necesarias para la deposición se encuentran generalmente entre 2 y 250 voltios, y en ciertos casos de excepción son hasta de 600 voltios. La densidad de corriente inicial se ajusta dentro del margen entre
25 0,05 y 20 amperios/dm², y en casos de excepción es hasta de 80 amperios/dm². La duración de la deposición se encuentra generalmente entre 2 y 60 segundos.

30 Para la configuración homogénea de la capa se aconseja mover el líquido del baño o los objetos que han de ser tratados.



27 1953

5 El baño que se ha de emplear en el procedimiento según el invento contiene convenientemente la adición de un formador de complejo, que pueda formar oines complejos con los iones metálicos que se disuelven. También se ha mostrado conveniente añadir al baño compuestos apropiados para disminuir la formación de oxígeno o de hidrógeno junto a los objetos que han de ser revestidos. Estos son, en la formación de revestimientos anódicos, aceptadores de oxígeno, por ejemplo, hidrazina o, en la formación de revestimientos catódicos, aceptadores de hidrógeno, tales como por ejemplo peróxidos.

10 En la obtención de revestimientos sobre aluminio, magnesio o sus aleaciones se han mostrado especialmente apropiados, como agente tensioactivo aniónicamente activo, la sal de sodio del éster de ácido sulfúrico y aceite de ricino (aceite de rojo turco) y, como agente tensioactivo catiónicamente activo, el cloruro de octadeciloximetilpiridinio. La adición de fluoruro tal como fluoruro de potasio, y el ajuste a un valor de pH dentro del margen de 6 a 14 conducen a una forma de realización más mejorada.

20 El procedimiento según el invento proporciona la posibilidad de incorporar juntamente con los agentes tensioactivos cantidades secundarias de sustancias de bajo peso molecular o de alto peso molecular con estructura orgánica, organometálica o inorgánica. Ejemplos de éstas son aceites, grasas, ceras, materiales sintéticos y pigmentos. Esta variante del procedimiento es posible ya que los agentes tensioactivos poseen un poder humectante muy bueno para materiales extraños, mantienen a estos en suspensión y los fuerzan a un desplazamiento dentro de un campo eléctrico.

16.8.68



En la formación catódica o anódica de revestimientos sobre metales o aleaciones metálicas, puede aparecer un fuerte desprendimiento de calor que ejerce una influencia sobre el aspecto y la densidad del revestimiento. La aparición de una capa similar al de un barniz puede ser por ejemplo una consecuencia del desprendimiento de calor.

Por adición de agentes de igualación y/o de plastificantes puede aumentarse la lisura de la capa con utilización conjunta de compuestos orgánicos, órgano-metálicos o inorgánicos.

Mediante el procedimiento según el invento se hace posible producir revestimientos de alta resistencia frente a la corrosión. Además, los revestimientos constituyen una excelente base adherente para barnices o materiales sintéticos, que pueden ser aplicados según procedimientos usuales, por ejemplo por vía mecánica o también por vía electroquímica.

Los ejemplos explican el procedimiento según el invento.

Ejemplos de realización. Para los ensayos se utilizaron chapas con las dimensiones de 100 x 100 x 1 mm. Consistían en hierro con 0,05% de carbono, o en aluminio de la calidad 99,7 (blando).

Para el tratamiento previo al recubrimiento electroquímico con agentes tensioactivos, las chapas fueron desengrasadas catódicamente en primer lugar en un baño con la composición de 15 g por litro de hidróxido de sodio, 5 g por litro de carbonato de sodio, 5 g por litro de cianuro de sodio y el resto agua. Los datos de procedimiento para el desengrasado catódico fueron: Tensión: 10 voltios; den-



27 11
sidad de corriente 8 amperios/dm²; tiempo de desengrasado: 60 segundos; temperatura del baño 20°C; volumen del baño 2 litros; electrodo opuesto (ánodo) V2A.

5 A continuación del desengrasado, las chapas fueron lavadas con agua.

El recubrimiento electroquímico con agentes tensioactivos se realizó bajo las condiciones indicadas en la tabla.

10 El ejemplo 1 explica el recubrimiento anódico de aluminio con la sal de sodio del semiéster de ácido sulfúrico y aceite de ricino (aceite de rojo turco), que es un agente tensioactivo aniómicamente activo.

15 El ejemplo 2 reproduce la deposición anódica de un éster de ácido alcohilfosfórico superior, que es un agente tensioactivo aniómicamente activo, sobre hierro. El baño contiene además hidrazina en calidad de aceptado de oxígeno.

20 El ejemplo 3 contiene la deposición catódica de un producto de condensación de ácido graso, catiónicamente activo, sobre hierro.

25 El Ejemplo 4 explica el recubrimiento de hierro. Utiliza un baño acuoso que contiene como tensioactivo no iónogeno un producto de condensación de polioxietileno y polioxietileno y polioxipropileno. El baño muestra además una adición de hidrazina como aceptador de oxígeno.

30 El Ejemplo 5 reproduce la deposición de agente tensioactivo sobre aluminio en dos etapas. En la primera etapa, el octadecilsulfosuccinato disódico, aniómicamente activo, es precipitado anódicamente. En la segunda etapa siguiente tiene lugar la deposición catódica de cloruro de



octadeciloximetilenpiridino, que es un agente tensioactivo catiónicamente activo.

5

El Ejemplo 6 describe un recubrimiento, también de dos etapas, en el cual en la primera etapa se deposita el octadecilsulfosuccinato disódico aniónicamente activo utilizando corriente eléctrica. En la segunda etapa tiene lugar acto seguido el tratamiento sin corriente eléctrica con un baño que contiene el cloruro de octadeciloximetilenpiridino catiónicamente activo.

T A B L A

Ejemplos	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Recubrimiento de:	Aluminio	Hierro	Hierro	Hierro	Aluminio	Aluminio
Tipo del recubrimiento	anódico	anódico	catódico	anódico	anódico/catódico	anódico
Agente tensioactivo	A	B	C	D	1ª etapa E	E + F
Tipo de agente tensioactivo	aniónicamente activo	aniónicamente activo	cati- ónicamente activo	no ionógeno	aniónicamente catiónicamente activo F	Aniónicamente activo E Cationicamente activo F
Concentración de agente tensioactivo (en g/l)	50	50	50	50	2 x 50	50 + 100
Aditivos al baño	6g/l K_2F_2	18g/l de hidrazina y 2 g/l de NaOH	-	18 g/l de hidrazina y 2 g/l NaOH	-	-
Valor del pH del baño	8 ± 2	12 ± 2	6 ± 1	12 ± 1	7 ± 1	7 ± 1
Conductividad del baño (en $\mu S \times cm^{-1}$)	12.000	15.000	12.000	13.000	12.000	12.000
Temperatura del baño (en °C)	15 - 40	15 - 40	15 - 20	15 - 40	15 - 40	15 - 40



27 AG



En los ensayos descritos se produjeron capas que están configuradas de forma adherente, uniforme y cerrada y muestran una excelente protección contra la corrosión.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en república Federal Alemana, con fecha 21 de Julio de 1967, bajo el número D53.652 Vlb/48dl, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Procedimiento para proteger metales o aleaciones metálicas contra la corrosión y/o para producir una base adherente para un barniz o un depósito de material sintético por aplicación de un revestimiento esencialmente orgánico utilizando corriente eléctrica, caracterizado porque sobre los metales o aleaciones metálicas conectados como ánodos o como cátodos, en un baño acuoso que contiene uno
25 o varios agentes tensioactivos, se aplica un revestimiento que consiste esencialmente en agente tensioactivo.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento que consiste esencialmente en agente tensioactivo es tratado ulteriormente en caliente.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento ulterior se realiza a tem-

16.8.68



peraturas dentro del margen de 80 a 200°C.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento es aplicado en un baño acuoso que contiene uno o varios agentes tensioactivos iónicos.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque el baño acuoso contiene agente tensioactivo en cantidades de 1 a 100 g/l.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 o 5, caracterizado porque el revestimiento es producido en dos etapas por tratamiento con un agente tensioactivo catiónicamente activo y subsiguientemente por tratamiento con un agente tensioactivo aniónicamente activo.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 o 5, caracterizado porque el revestimiento es producido en dos etapas por tratamiento con un agente tensioactivo aniónicamente activo y subsiguientemente por tratamiento con un agente tensioactivo catiónicamente activo.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque el tratamiento se realiza sin corriente eléctrica en la segunda etapa.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5, 6 ó 7, caracterizado porque al baño acuoso se añade un agente formador de complejos.

25 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5, 6, 7 ó 9, caracterizado porque en la formación de revestimiento anódico se añade al baño acuoso un aceptador de oxígeno.

30 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, caracterizado porque en la formación de

27 AGO



revestimiento catódico se añade al baño acuoso un aceptador de hidrógeno.

5 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la aplicación de revestimientos sobre aluminio, magnesio y/o sus aleaciones, la deposición se realiza a partir de un baño acuoso que contiene la sal de sodio del éster de ácido sulfúrico y aceite de ricino o el cloruro de octadeciloximetilpiridinio.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque al baño acuoso se añade fluoruro de potasio, y se ajusta el valor de pH entre 6 y 14.

14.- Procedimiento para proteger metales o aleaciones metálicas contra la corrosión.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

27 AGO. 1938

Madrid,

P.A.

16.8.68

CS