

403824



**ANULADO**  
**PROHIBIDA LA CONSULTA**  
**Y LA EXTRACTACION**

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
AMCHEM PRODUCTS, INC., una Corporación  
de Pennsylvania, de nacionalidad norteamerica  
nica, domiciliada en AMBLER, Brookside  
Avenue, Pennsylvania, USA.; por: "PROCEDI  
MIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO DE  
UN MATERIAL FORMADOR DE PELICULA SOBRE LA  
SUPERFICIE DE UN METAL SUSCEPTIBLE DE SER  
CORROIDO POR ACIDO".

.....ooo000ooo.....

5

Este invento se refiere a un procedimiento para la aplicación de recubrimientos a superficies metálicas; más particularmente, el invento se refiere a un método para mantener la estabilidad de la composición de recubrimiento utilizada para recubrir superficies metálicas.

En el pasado se han utilizado látices (es decir dispersiones en agua de materiales polímeros formadores de película) para recubrir superficies metálicas por inmersión de la superficie en un baño del látex. Sin embargo, dichos



procedimientos adolecen de diversas graves desventajas. En primer lugar, el espesor del recubrimiento depositado es sustancialmente el mismo independientemente de la duración del tiempo en que la superficie esté sumergida en las composiciones de recubrimiento, estando limitado el peso y el espesor de un recubrimiento a los obtenidos cuando la superficies es sumergida por primera vez en la composición. Con el fin de aumentar el espesor del recubrimiento, los fabricantes han utilizado una operación de recubrimiento de etapas múltiples en que la superficie metálica es sumergida en un baño de látex, es retirada, el recubrimiento es secado o fusionado (usualmente por calentamiento) y luego se repiten las etapas de inmersión y secado hasta que se logra el espesor de recubrimiento deseado. Dichos procedimientos de etapas múltiples, son sin embargo, muy largos y costosos. Además de ello algunos recubrimientos de resina no se adhieren consigo mismos con facilidad y por lo tanto se deben utilizar técnicas especiales para depositar capas consecutivas de resina. Desde luego, estas técnicas aumentan adicionalmente el costo del procedimiento de recubrimiento de etapas múltiples.

Además de ello, no sólo algunas resinas no son adherentes consigo mismas, sino que en algunos casos el recubrimiento depositado sobre la superficie metálica no es, inicialmente, adherente a esta superficie metálica de modo que, por ejemplo, un enjuagado elimina virtualmente la totalidad del recubrimiento desde la superficie metálica.

Otro problema que se presenta con dichos procedimientos



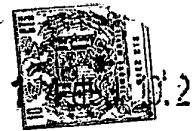
tos de recubrimiento consiste en que no se forma nada de recubrimiento o sólo poco recubrimiento sobre los bordes del artículo metálico.

Recientemente, se han desarrollado los llamados procedimientos de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química para solventar estas desventajas de los procedimientos anteriores. En un procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química, se forma un recubrimiento de resina sobre una superficie metálica poniendo en contacto la superficie con una composición de recubrimiento ácida acuosa que contiene un material orgánico formador de película, un ácido y un agente oxidante.

En tales procedimientos, los pesos y espesores del recubrimiento dependen del tiempo de contacto entre la superficie metálica y la composición de recubrimiento - cuanto más largo es el tiempo de contacto, tanto más pesado y más espeso es el recubrimiento depositado -. Esto permite que el peso del recubrimiento sea controlado con facilidad, evitando de este modo la utilización de complicados y costosos procedimientos de recubrimiento de etapas múltiples.

Los recubrimientos depositados por el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química se adhieren bien a la superficie metálica, y por lo tanto posee una excelente resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos producidos por el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química son muy uniformes, incluso sobre los bordes de los artículos, en lugares en donde los procedimientos de recubrimiento convencionales depositaban poco o nada de recubrimiento.



Finalmente, el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química puede ser utilizado también para depositar recubrimientos de materiales diferentes de resinas por ejemplo, recubrimientos lubricantes.

5 Sin embargo, un problema que se ha encontrado en el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química consiste en que después de que ha sido recubierta una gran área de superficie metálica, la composición de recubrimiento en que el material de recubrimiento está presente normalmente en forma emulsificada o dispersada se hace eventualmente inestable, y flocula, coagula o gelifica. Cuando la composición de recubrimiento se ha hecho inestable, ya no puede ser utilizada para recubrir superficies metálicas y por lo tanto, debe ser desechada incluso aunque todavía contenga cantidades valiosas de material de recubrimiento, de ácido y de agente oxidante.

10 Se han efectuado intentos de estabilizar la composición de recubrimiento por reposición de los constituyentes de la misma según éstos se agotaban durante el proceso de recubrimiento. Sin embargo, estos intentos no fueron satisfactorios, ya que la composición de recubrimiento todavía se volvía inestable, a pesar del hecho de que las concentraciones de los diversos constituyentes en la composición eran aproximadamente las mismas que cuando la composición se utilizaba primero para formar recubrimientos sobre superficies metálicas.

25 Este invento proporciona un procedimiento para mantener la estabilidad de la composición de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento y está basada en el sorprendente descubrimiento de que el factor crítico para mantener esta



estabilidad consiste en controlar las cantidades de ión metálico y de agente dispersante en la composición de recubrimiento.

De modo correspondiente, este invento proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento de un material formador de película a la superficie de un metal susceptible de ser corroído por ácido poniendo en contacto la superficie con una composición de recubrimiento que comprende el material formador de película dispersado, disuelto o emulsificado en una fase acuosa que contiene un ácido corrosivo de metal, un agente oxidante y un agente dispersante, durante un período de tiempo suficiente para permitir que el ataque con ácido sobre la superficie metálica genere iones metálicos que sean oxidados por el agente oxidante según entran en la fase acuosa, para formar en ella iones inestabilizadores que tienden a hacer inestable a la composición de recubrimiento y hacen de este modo que la composición de recubrimiento se coagule, en que la estabilidad de la composición de recubrimiento, como un conjunto, es mantenida mediante la técnica o técnicas de:

- a) añadir agente dispersante a la composición de recubrimiento de modo continuo o intermitente de manera que sustancialmente iguale o equilibre la concentración de iones metálicos formada y/o
- b) eliminación de ión metálico con el fin de impedir que la concentración de ión metálico se acumule,



y en que la concentración eficaz de iones metálicos inestabilizadores es mantenida en un valor no mayor de 3 gramos por litro cuando se utiliza la técnica a) sólo o en unión con la técnica b) o en no más de 1,5 gramos por litro cuando se utiliza la técnica b) sólo.

Por el término de "concentración efectiva" de iones metálicos inestabilizadores se entiende la concentración de iones metálicos presentes como iones simples, sin formar complejos. Se apreciará que, en algunos casos, la composición de recubrimiento puede contener agentes formadores de complejos, particularmente agentes quelantes, que forman complejos con los iones metálicos inestabilizadores. Dado que dichos iones que han formado complejos tienen poco o ningún efecto sobre la estabilidad de la composición de recubrimiento, la concentración de iones metálicos que debe ser mantenida por debajo de los límites arriba mencionados es la concentración de iones metálicos que no han formado complejos, en lugar de la concentración absoluta de los iones.

Aunque el procedimiento del presente invento es aplicable a cualquier tipo de recubrimientos con materiales orgánicos/inorgánicos aplicados por deposición química independiente de que el material formador de película esté presente en forma disuelta, dispersada o emulsificada, es particularmente útil en procedimientos para depositar recubrimientos de resina, particularmente de resina sintética, a partir de una composición de recubrimiento en la que la resina está presente como fase dispersada o como una dispersión o emulsión.



Tal como se ha mencionado arriba, el largo uso de composiciones de recubrimiento orgánicas/inorgánicas aplicadas por deposición química aquí descritas conduce a que éstas no hagan inestables como resultado de la acumulación de iones metálicos oxidados que tienden a hacer coagular la composición de recubrimiento. Se deberá entender con claridad que para que la composición recubra la superficie metálica debe ser hecha inestable en la inmediata proximidad de la superficie metálica de manera que el recubrimiento se pueda depositar sobre la superficie. Este invento pretende conservar la estabilidad de la composición de recubrimiento excepto en la inmediata proximidad a la superficie metálica, manteniendo de este modo estable a la masa principal de la composición de recubrimiento, mientras que todavía permite que tenga lugar la deposición del recubrimiento sobre la superficie metálica.

Cuando se utiliza la técnica a) del procedimiento de este invento (es decir, mantener la estabilidad de la composición de recubrimiento añadiendo agente dispersante a la composición), es muy difícil, cuando no imposible, dar valores numéricos exactos a cerca de la cantidad de agente dispersante que se deberá añadir para cualquier concentración dada de iones metálicos oxidados libres en exceso en vista de las numerosas variables que son posibles en la composición de recubrimiento. Estas variables incluyen el tipo de metal que está siendo recubierto, el material formador de película específico que se emplea, los agentes dispersantes que se utilizan, el grado de permeabilidad de la superficie metálica y el grado o velocidad



de corrosión de la composición sobre la superficie metálica. Se deberá hacer observar que las composiciones de recubrimiento utilizadas en el procedimiento autoforético contienen normalmente una pequeña cantidad de agente dispersante con el fin de mantenerlas estables, particularmente cuando el material formador de película está presente en una forma dispersada o emulsificada; sin embargo, la cantidad de agente dispersante presente usualmente al comienzo es relativamente pequeña, normalmente de alrededor de 0,2 a 3% en peso. Esto, unido con los otros numerosos constituyentes que generalmente están presentes en la composición de recubrimiento, hacen muy difícil un análisis de las mismas. Así, en lugar de intentar determinaciones detalladas de la concentración de agente dispersante y de iones metálicos oxidados, es más conveniente realizar ensayos empíricos acerca de la composición de recubrimiento real utilizada y luego añadir agente dispersante a una velocidad determinada por estos ensayos. Dos ensayos particularmente útiles consisten en la determinación de la tensión superficial de la composición y su concentración de iones metálicos libres, según ésta se gasta. Estos registros y análisis deberán continuar hasta que la composición se haga inestable.

Se ha encontrado que, según se gasta la composición y aumenta la concentración de iones metálicos, comienza a aumentar la tensión superficial de la composición y, si no se adoptan medidas para controlar la estabilidad de la composición, aquella continuará aumentando hasta un valor en el que floccule, gelifique o coagule la totalidad de la composición de resina,



5 haciéndola de este modo inútil. Trabajando con una composición de recubrimiento dada que hasta que se hace inestable y registrando la tensión superficial de la composición, se puede determinar el valor con el que la composición tiende a hacerse inestable bajo condiciones de trabajo típicas, y esta información es utilizada en operaciones futuras que usan la misma composición, y se añade agente dispersante adicional de modo continuo o intermitente para mantener la tensión superficial por debajo del punto en que la composición se hace inestable.

10 Por ejemplo, muchos látices comercialmente disponibles, que se pueden utilizar en el procedimiento del presente invento, tienen tensiones superficiales dentro del margen de 30 a 40 dinas/cm. La adición de un ácido y un agente oxidante a dichos látices no afecta a su tensión superficial en ningún grado significativo, de manera que las composiciones preparadas a partir de dichos látices tienen tensiones superficiales similares. (La tensión superficial del agua pura es de alrededor de 72 dinas/cm). Cuando se recubren paneles de acero, se ha encontrado que dichas composiciones tienden a hacerse inestables  
15 cuando la tensión superficial aumenta a 40 hasta 50 dinas/cm (que corresponde a concentraciones de ión férrico de alrededor de 1 a aproximadamente 3 gramos/litro).

20 Se puede utilizar casi cualquier agente dispersante para mantener estable la composición de recubrimiento, pero preferiblemente éste será uno de tipo aniónico o de tipo no aniónico, siendo agentes dispersantes especialmente preferidos los alcohilarilsulfonatos y los alcohilfenoles etoxilados. Cuando  
25



la composición de recubrimiento contiene originalmente agente dispersante, el agente dispersante utilizado para reposición es preferiblemente el mismo que ya estaba presente en la composición de recubrimiento.

5 Desafortunadamente, se ha encontrado que la técnica de mantener la estabilidad de las composiciones de recubrimiento mediante adición de agente dispersante posee limitaciones inherentes; cuando la concentración de iones metálicos libres en el baño llega a aproximadamente 3 g/litro la adición de más cantidad de agente dispersante es ineficaz para mantener la estabilidad de la composición de recubrimiento. Si la composición se ha de utilizar aún más, es necesario retirar o eliminar iones metálicos libres desde dicha composición.

10 Desde luego, también es posible emplear esta técnica de eliminación de iones metálicos sin añadir agente dispersante a la composición, pero en este caso es necesario mantener mucho más baja la concentración de iones metálicos (por debajo de aproximadamente 1,5 g/litro de ión metálico libre).

15 Se apreciará la concentración de iones metálicos con la que la composición se hace inestable variará algo dependiendo de las numerosas variables arriba mencionadas. Para decidir cuando se habrá de eliminar ión metálico, desde la solución, se utilizará preferiblemente el mismo tiempo de ensayos empíricos que cuando se añade a aquella agente dispersante.

20

25 Estos ensayos empíricos pueden efectuarse observando la tensión superficial de una composición cuando ésta se va gastando hasta el punto en que se hace inestable, o se pueden efectuar realizando análisis periódicos del contenido de iones metálicos libres



de la composición de recubrimiento. Se ha encontrado, para cualquier composición de recubrimiento dada, que la composición se hará inestable cuando los iones metálicos se acumulen hasta un cierto valor. Haciendo trabajar una composición de recubrimiento dada hasta llegar a un estado de inestabilidad y registrando el contenido de iones metálicos, se puede determinar la concentración con la que cualquier composición dada tiende a hacerse inestable bajo condiciones de trabajo típicas y esta información se puede utilizar en el trabajo futuro de una composición similar para evitar la inestabilidad. (Estas técnicas, determinar el punto en el que se ha de añadir agente dispersante).

Los iones metálicos oxidados en exceso pueden ser eliminados por cualquier método disponible, siendo el método preferido el de precipitación.

Cuando se utiliza el método de precipitación, el ión metálico es precipitado, del modo más conveniente, en forma de un hidróxido. Agentes de precipitación preferidos son los hidróxidos y óxidos de metal alcalino-térreo y los hidróxidos de metal alcalino. No obstante, se deberá hacer observar que si se utiliza hidróxido de sodio, y el pH de la composición resultante es ajustado subsiguientemente mediante la adición de fluoruro de hidrógeno, los recubrimientos tienden a hacerse menos resistentes al enjuagado con agua y, además, los iones sodio tienden a acumularse en la composición. La calidad de los recubrimientos producidos a partir de tal composición es efectuada desfavorablemente.

El agente precipitante particularmente preferido es



hidróxido de calcio (cal apagada), y es añadido preferiblemente a la composición de recubrimiento en la forma de una suspensión acuosa, en una cantidad justamente suficiente para eliminar toda la cantidad de ión metálico que se requiera con el fin de  
5 mantener la estabilidad de la composición. Por ejemplo, cuando se recubren paneles de acero, la mayor parte de los iones férricos pueden ser precipitados en forma de hidróxido férrico por elevación del pH de la composición desde 2,5 hasta 4.

10 Cuando se precipita el ión metálico en forma de su hidróxido, se deberá tener cuidado de evitar la elevación del pH de la composición de recubrimiento hasta un valor que pueda hacer que la resina dispersada sea eliminada por filtración juntamente con el precipitado de hidróxido. Por ejemplo, cuando se utiliza hidróxido cálcico para eliminar iones férricos  
15 desde una composición acuosa que contiene resina de estireno/butadieno dispersada, ácido fluorhídrico y un pigmento negro, se ha encontrado que la resina y el pigmento eran eliminados desde la fase acuosa de la composición juntamente con el precipitado de hidróxido férrico cuando el pH era elevado por encima de 9. Hablando de modo general, es innecesario aumentar  
20 el pH a valores tan altos para precipitar los iones metálicos, y evidentemente esto es indeseable, ya que las composiciones deben ser acidificadas de nuevo.

25 Después de que los iones metálicos oxidados en exceso han sido precipitados desde la composición, es muy deseable que el precipitado sea separado de la composición de recubrimiento. Esto puede realizarse mediante filtración sobre una base discontinua o continua, o por medio de centrifugación.



La utilización de hidróxido de calcio tiene un cierto número de ventajas. Si la composición contiene ión fluoruro (véase más abajo) no queda ión calcio en la composición ya que éste precipita en forma de fluoruro cálcico y por lo tanto no hay acumulación del catión en la composición. (El fluoruro que precipita con el Ca puede ser repuesto con facilidad). Además de ello, el hidróxido cálcico es muy barato y fácil de manipular.

Aunque se puede utilizar por sí sólo cualquiera de los dos métodos de mantener la estabilidad del baño (es decir la adición de agente dispersante a la composición, y la eliminación de ión metálico desde la misma), se prefiere que estos métodos se utilicen de modo combinado, añadiéndose agente dispersante hasta que se acumule una concentración relativamente elevada de ión metálico, y siendo eliminados luego los iones metálicos desde el baño para permitir la utilización ulterior de éste.

Tal como se ha mencionado arriba, las composiciones de recubrimiento utilizadas en el procedimiento de este invento comprenden una composición ácida acuosa que contiene un material formador de película y un agente oxidante, usualmente con la adición de un agente dispersante para el material formador de película, siendo las composiciones preferidas aquellas que contienen una resina polímera formadora de recubrimiento que está dispersada en la fase acuosa de la composición de recubrimiento en la forma de partículas líquidas o sólidas. Estos látices pueden ser preparados por polimerización en emulsión



(en que uno o más monómeros son polimerizados en agua en presencia de agentes dispersantes o emulsificantes que actúan para solubilizar el monómero, suspender las gotitas de monómero y las partículas polímeras que se producen mediante la reacción de polimerización), o por medio de emulsificación posterior (en donde partículas de la resina son agitadas vigorosamente en agua que contiene un agente dispersante). El componente de resina en tal composición es suministrado preferiblemente en forma de un látex (véase Emulsión and Water Soluble Paints and Coatings (Pinturas y recubrimientos en emulsión y solubles en agua) por Charles R. Martens, publicado por Reinhold Publishing Corporation, 1964). Desde luego, el látex debe ser estable en la presencia de los otros ingredientes que componen la composición.

Se prefiere que la composición de recubrimiento sea preparada añadiendo los otros constituyentes al látex, preferiblemente en forma de soluciones acuosas.

Resinas formadoras de película preferidas para la utilización en el procedimiento del invento son polietileno, politetrafluoretileno, resinas poliacrílicas, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros de estireno-butadieno.

Ejemplos de látices comercialmente disponibles que se ha encontrado que proporcionan buenos resultados en el procedimiento del presente invento son:

<u>Nombre comercial</u>	<u>Composición especificada</u>
Pliolite 491	Estireno-butadieno
Acrylene 45	Copolímero acrílico
Catalin A-1464	Copolímero acrílico
Geon 552	Poli (cloruro de vinilo)
Catalin A-1482	Copolímero acrílico



	<u>Nombre comercial</u>	<u>Composición especificada</u>
	Hycar 2600X 91	Copolímero acrílico
	Hycar 2600X 92	Copolímero acrílico
	Catalin A-1422	Copolímero acrílico
5	Rhoplex HA-12	Copolímero acrílico
	Poly-Em 40	Polietileno
	Pliovic 400	Copolímero acrílico.
	Teflon	Politetrafluoretileno

10 La cantidad de material formador de película en la composición de recubrimiento puede variar a lo largo de un amplio margen, estando dictado el límite de concentración inferior por la cantidad de material que se necesita para formar un recubrimiento, y estando dictado el límite superior por la cantidad de material que puede ser disuelto, dispersado o emulsificado en la solución ácida acuosa. Particularmente cuando el material formador de película es una resina, se prefiere que la composición contenga de 5 a 550 g/l de material formador de película. El volumen de látex necesario para suministrar esta cantidad de resina variará naturalmente dependiendo de la cantidad de resina dispersada en el látex, dado que desde luego se encuentren asequibles látices con contenidos de sólidos variables.

25 La concentración de material formador de película en la composición de recubrimiento afecta al peso del recubrimiento obtenido cuanto mayores son las cantidades de material formador de película en la composición, tanto mayor es el peso del recubrimiento. Por ejemplo, paneles sumergidos durante un minuto en una composición que contiene 1,5 g/l de peróxido de



hidrógeno, 2 g/l de ión fluoruro (añadido en forma de HF) y una resina acrílica, (cuyo manantial era látex Catalin A-1316) tenía un peso de recubrimiento de 2554,2 mg/m<sup>2</sup> cuando la composición contenía 12 g/litro de resina, y un peso de recubrimiento de 17.050 mg/m<sup>2</sup> cuando la composición contenía 250 g/litro de la resina.

Cuando las partículas de material formador de película son mantenidas en un estado dispersado o emulsificado mediante un agente dispersante, éste es absorbido usualmente sobre la superficie de las partículas individuales. El agente dispersante sirve para mantener a las partículas separadas y alejadas entre sí en la fase acuosa de modo que permanezcan en un estado suspendido o emulsificado. Además de ello, el agente dispersante actúa como un agente humectante disminuyendo la tensión interfacial entre las partículas de resina y el agua.

El tipo de agentes dispersantes utilizados en las dispersiones de resina es bien conocido; en general, son agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos, por ejemplo ésteres de ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, agentes tensioactivos que contienen grupos amino y carboxilo, y diversos ésteres y amidas.

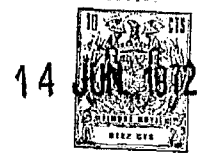
La mayor parte de las dispersiones o látices de resina contienen aditivos tales como pigmentos opacificantes y extendedores, y dispersantes para los mismos, agentes de conservación, agentes antirroña, espumantes, tampones de pH, coloides protectores y plastificantes. La composición exacta de la mayor parte de los látices comercialmente disponibles es una



información del fabricante o propietario de éstos y a causa de los muchos diferentes ingredientes que componen las dispersiones, estos son muy difíciles de analizar. Sin embargo, los ingredientes básicos y las proporciones de los mismos son conocidas para los técnicos en la materia ; y tal como se ha mencionado anteriormente, están asequibles comercialmente muchos tipos apropiados.

Se puede utilizar cualquier ácido para acidificar la composición de recubrimiento utilizada en el procedimiento del presente invento. El ácido puede ser un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico, fosfórico, bromhídrico o yodhídrico, o un ácido orgánico tal como ácido acético, cloroacético, tricloroacético, láctico, tartárico o poliacrílico. Otros ácidos que se pueden utilizar incluyen los ácidos fluobórico, fluotitánico y fluosilícico. El ácido fluorhídrico es el ácido particularmente preferido.

Deberá hacerse observar que un ácido que contiene un anión oxidante puede servir no solamente como ácido sino también como agente oxidante en la composición de recubrimiento. Un ejemplo de uno de tales ácidos es el ácido nítrico. No obstante, simplemente con el fin de controlar el pH y la concentración de agente oxidante, se prefiere con mucho la utilización de un agente oxidante y de un ácido separados. Además de ello, cuando el material formador de película en la composición es por si mismo ácido, puede servir a la vez como material formador de película y como ácido. Un ejemplo de tal material es el poliácido acrílico.



Se prefiere que el pH de la composición de recubrimiento se encuentre dentro del margen de 1,6 a 3,8.

5 Cuando se deja que el pH descienda por debajo de 1,6, la composición de recubrimiento puede tender a corroer la superficie metálica. Por otro lado, cuando el pH de la composición de recubrimiento sube por encima de alrededor de 3,8, la composición tiende a comunicar recubrimientos muy delgados al sustrato metálico. Este pH puede ser medido por cualquier método convencional, siendo el usual el método del electrodo de vidrio.

10 Sin embargo, si la solución de recubrimiento contiene fluoruro, su valor de pH deberá ser determinado observando con rapidez el valor obtenido al sumergir inicialmente los electrodos de vidrio.

15 En la composición de recubrimiento utilizada en el procedimiento de este invento, se puede emplear cualquier agente oxidante, por ejemplo un perborato, bromato, permanganato, nitrito, nitrato y clorato. Estos agentes oxidantes son añadidos convenientemente a la composición en la forma de una sal soluble en agua, preferiblemente de una sal de metal alcalino o de amonio.

20

Se obtienen resultados particularmente buenos cuando el agente oxidante es uno que desprende oxígeno en la composición de recubrimiento acuosa ácida y por esta razón los agentes oxidantes preferidos son peróxido de hidrógeno y dicromato, prefiriéndose particularmente el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es añadido convenientemente a la composición de recubrimiento en la forma de una solución acuosa al 30%.

25



Se puede añadir dicromato en la forma de cualquier compuesto soluble en agua que contenga cromo hexavalente, que forme dicromato en un medio ácido acuoso. Ejemplos de dichos compuestos incluyen ácido crómico, dicromato potásico, dicromato magnésico, cromato potásico y cromato sódico. Los manantiales preferidos del ingrediente de dicromato son los dicromatos, por ejemplo el dicromato cálcico. Se han obtenido resultados muy buenos utilizando una solución acuosa que contiene ácido crómico y una sal de calcio, por ejemplo carbonato cálcico, empleando una solución acuosa preparada a partir de dicromato potásico y acetato cálcico.

Preferiblemente, la cantidad de agente oxidante en la composición de recubrimiento deberá ser al menos de 0,1 equivalentes-gramo por litro (el término "equivalentes de oxidante" significa el número de gramos de agente oxidante utilizado dividido por el peso equivalente del agente oxidante. El peso equivalente del agente oxidante es el peso molecular en gramos del agente dividido por el cambio de valencia de todos los átomos de la molécula que cambian de valencia).

El límite superior de la cantidad de agente oxidante no es crítico; por ejemplo, se han obtenido recubrimientos de resina a partir de una composición que contenía más de 1 equivalente-gramo por litro de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, preferiblemente, no más de 0,2 equivalentes-gramo de agente oxidante están presentes en cada litro de la composición.

Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, éste está presente de la manera más deseable en una cantidad de desde 0,3 a 3,0 g/l (aproximadamente 0,02 a 0,2



equivalentes-gramo/litro) y cuando se utiliza dicromato éste está presente del modo más deseable en una cantidad de 1 a 2 g/l (aproximadamente 0,03 a 0,055 equivalentes-gramo/litro). Sin embargo, cuando se utiliza una solución acuosa hecha a base de ácido crómico y carbonato cálcico o a base de dicromato potásico y acetato cálcico, se pueden utilizar cantidades menores de dicromato y se pueden obtener recubrimientos más gruesos, por ejemplo preferiblemente de 0,735 g/l hasta 0,95 g/l (aproximadamente 0,02 a 0,03 equivalentes-gramo/litro).

Es muy deseable que las composiciones de recubrimientos ácidos acuosas utilizadas en el procedimiento del presente invento contengan ión fluoruro. El método preferido de añadir ión fluoruro a la composición es de añadirlo en forma de ácido fluorhídrico. Este ácido permite obtener un medio simple de controlar el pH de la composición y evita la necesidad de introducir el ión fluoruro en la forma de un metal alcalino, de amonio o de otra sal. Aunque se pueden obtener buenos recubrimientos añadiendo el fluoruro en forma de sal, se prefiere utilizar ácido fluorhídrico y evitar la utilización de sales que puedan dar lugar a cationes indeseables en la composición de recubrimiento o a un complicado ajuste del pH. Si el componente de fluoruro es añadido en la forma de una sal, el pH de la composición puede ser ajustado por la utilización de otro ácido junto o, en combinación, con ácido fluorhídrico. Ejemplos de dichos ácidos incluyen los ácidos sulfúrico, fosfórico, nítrico y clorhídrico.

De modo ventajoso, las composiciones de recubrimiento contienen de 0,4 a 5 g/l de fluoruro (calculado como F) aunque se



pueden utilizar mayores o menores cantidades al tiempo que todavía se proporcionen buenos recubrimientos. Cuando se utiliza dicromato como agente oxidante en cantidades relativamente grandes (de 0,1 a 0,2 equivalentes-gramo/litro) se utilizarán de modo deseable cantidades bastante grandes de ión fluoruro -  
5 de 3,5 a 5 g/l.

Para resumir la anterior discusión concerniente a la constitución de la composición de recubrimiento, se puede decir que la composición de recubrimiento básica preferida para utilizarse en el procedimiento del presente invento contiene:  
10

- a) 5 g/l a 550 g/l de resina dispersada en la composición, siendo un látex el manantial de la resina;
- b) 0,4 g/l a 5 g/l de ión fluoruro;
- c) un agente oxidante (preferiblemente peróxido de hidrógeno o dicromato) presente en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,01 a 0,2 equivalentes-gramo de equivalente oxidante por litro de composición; y  
15
- d) ácido en una cantidad suficiente para dar a la composición un pH de 1,6 a 3,8.

Otros ingredientes opcionales pueden ser incorporados también en las composiciones de recubrimiento. En primer lugar, se puede añadir un agente coalescente para aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Agentes coalescentes preferidos son hexilén-glicol, dietilenglicolmonoetil  
25 éstermonoacetato, dietilenglicolmonobutylestermonoacetato y etilenglicolmonobutyléstermonoacetato, y el agente coalescente particularmente preferido es etilenglicolmonobutyleter, conocido comun-



mente como butil-cellosolve. Este agente coalescente particular es completamente compatible con las composiciones de recubrimiento utilizadas en este invento en todas las proporciones, y de películas polímeras muy adhesivas.

5 De modo ventajoso, el agente coalescente está presente en una cantidad de desde 5 a 30 gramos por litro de composición ya que esto proporciona recubrimientos con resistencia a la corrosión y con adherencia óptimas.

10 Después, para asegurar un humedecimiento a fondo de la superficie metálica durante el recubrimiento, es frecuentemente deseable incorporar en la composición de recubrimiento una pequeña cantidad de un agente humectante, preferiblemente no mayor de 0,15% en peso de la composición. (Este es adicional a cualquier agente humectante que pueda estar presente en el manantial del material formador de película, tal como  
15 ocurre frecuentemente con látices). La utilización de agentes humectantes es particularmente deseable cuando la superficie metálica que está siendo recubierta no está enteramente limpia, dado que dichos agentes permiten un humedecimiento a fondo de la superficie metálica y la eliminación de la mayor parte o de  
20 la totalidad de los contaminantes presentes en ella. El agente humectante es preferiblemente de un tipo no iónico o aniónico, y agentes humectantes particularmente preferidos son alcohol-fenoxipolietoxietanoles y sales sódicas de alcoholarilpoliester sulfonatos.  
25

Los colores de los recubrimientos producidos por los procedimientos del presente invento dependen de un cierto número de factores, incluyendo las condiciones bajo las que los re-



cubrimientos son secados o fusionados, y el material formador de recubrimiento particular que se utiliza. Con el fin de proporcionar efectos decorativos sobre las superficies metálicas tratadas, se pueden realizar variaciones en el color de los recubrimientos añadiendo a la composición de recubrimiento un pigmento dispersable en agua que sea compatible con la composición y que además no lo haga inestable, por ejemplo azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, negro de humo o rojo de quinacridona. Estos pigmentos proporcionan excelentes variaciones de color sin menoscabo de calidad del recubrimiento.

La cantidad de pigmento que se ha de emplear dependerá, tal como es bien sabido en la técnica, de la intensidad u profundidad de color que se requiera. Se deberá hacer observar que cuando se utilizan pigmentos dispersables, es ventajoso emplear una pequeña cantidad de un agente humectante de los tipos arriba mencionados para ayudar a efectuar la dispersión del pigmento y para mantenerlo en una dispersión estable,

Aunque el procedimiento del invento se puede utilizar para recubrir muchos tipos de superficies metálicas, se prefiere que la superficie metálica sea una superficie de metal ferroso o una superficie de zinc, (esta última puede ser bien sea una simple superficie de zinc, bien sea una superficie de metal ferroso recubierta con zinc).

Superficies metálicas que tienen previos recubrimientos de conversión química o electroquímica u otros recubrimientos no secantes, pueden ser recubiertas también por el método del presente invento. Dichos previos recubrimientos pueden ser de tipo



cristalino o de tipo amorfo, pueden ser por ejemplo recubrimientos de fosfato, cromato, oxalato o de óxido (anodizado o con vertido químicamente).

5 Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos producidos, es deseable añadir ácido fosfórico a la composición de recubrimiento. La cantidad de ácido fosfórico añadido es preferiblemente de 1 a 5% en peso de la composición.

10 En el procedimiento de este invento, el tiempo de contacto entre la composición de recubrimiento y la superficie metálica puede variar a lo largo de un amplio margen, pero convenientemente es de 30 a 600 segundos. Aunque, tal como se ha indicado arriba, el peso del recubrimiento aumenta con el tiempo de contacto, el peso de recubrimiento máximo se alcanza usualmente en el espacio de aproximadamente 10 minutos, de manera que 15 tiempos de contacto más largos no rinden normalmente recubrimientos correspondientemente más pesados. Esta variación de los pesos del recubrimiento con el tiempo de contacto depende en cierto grado del tipo de material formador de recubrimiento que se utiliza, y en cualquier caso dado se deberán realizar de modo 20 deseable ensayos de peso del recubrimiento preliminares con el fin de averiguar la variación del peso del recubrimiento con el tiempo de contacto para este sistema particular. Sin embargo, normalmente se prefiere utilizar un tiempo de contacto de 1 a 25 5 minutos.

Una vez se han averiguado las características de trabajo de un sistema particular, la variación del tiempo de contacto proporcione un método conveniente de controlar el peso del



recubrimiento. Esta es, desde luego, una de las grandes ventajas del procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química con relación a los procedimientos de recubrimiento convencionales, dado que en estos últimos el peso del recubrimiento no es afectado de modo significativo por el tiempo de contacto.

El procedimiento del invento se conduce preferiblemente a una temperatura que varía entre la temperatura ambiente (es decir 20°C) y 40°C. Si la temperatura de la composición de recubrimiento es dejada subir muy por encima de 40°C, el peso del recubrimiento comienza a disminuir, aunque todavía se pueden producir recubrimientos satisfactorios a una temperatura por encima de 40°C. Sin embargo, se deberán evitar evidentemente temperaturas que hagan inestable a la composición. En la mayor parte de los casos, cuando los recubrimientos obtenidos a la temperatura ambiente son completamente satisfactorios, se prefiere trabajar a esta temperatura con el fin de evitar la necesidad de mantener composiciones del baño calentadas, y por lo tanto se trabaja con aparatos más simples y se logran los costos de recubrimiento más reducidos. Además de ello, la estabilidad de la composición de recubrimiento se encuentra en su valor máximo a la temperatura ambiente - lo cual no es sorprendente, dado que los látices son máximamente estables a la temperatura ambiente.

No obstante, en muchos casos es ventajoso trabajar con una composición de recubrimiento calentada, ya que se ha encontrado que se obtienen pesos de recubrimiento más elevados según se aumenta la temperatura de la composición. El peso del

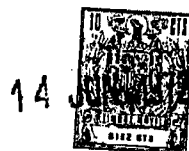


recubrimiento comienza a disminuir cuando la temperatura excede de un cierto límite (tal como se ha indicado arriba, usualmente de alrededor de 40°C) - dependiendo algo este límite del material formador de recubrimiento particular que se utiliza.

5                   La composición de recubrimiento puede ser puesta en contacto con la superficie metálica de cualquier manera conveniente, por ejemplo mediante pulverización de la composición sobre la superficie o mediante inmersión de la superficie en la composición - siendo preferido generalmente este último método.

10                   Se prefiere mantener un movimiento relativo entre la composición de recubrimiento y la superficie metálica durante el proceso de recubrimiento. Esto se puede efectuar agitando la composición con un mezclador o movimiento la superficie dentro de la composición. Manteniendo movimiento relativo entre  
15                   la superficie y la composición, se obtienen recubrimientos más pesados y más gruesos. Por ejemplo, en un experimento en el cual una superficie metálica era movida a través de una composición, el recubrimiento obtenido pesaba casi diez veces más que un recubrimiento formado sobre una superficie que simplemente  
20                   había sido sumergida en la composición sin movimiento relativo entre ella y la composición.

                  Según se va utilizando la composición de recubrimiento, ésta resulta agotada y por lo tanto ha de ser repuesta. Cuando es necesario reponer una resina en la composición, esto se  
25                   efectúa del modo más conveniente añadiendo cantidades de una dispersión acuosa de la resina. Esta dispersión acuosa de resina



puede contener, desde luego, algo de agente dispersante con el fin de mantener a la resina en su estado dispersado, y por lo tanto se habrá de añadir a la composición algo de agente dispersante adicional. Sin embargo, la cantidad de agente dispersante añadido de este modo es totalmente inadecuada para conservar la estabilidad de la composición, y desde luego es diminuta comparada con la que se debe añadir a la composición cuando se utiliza el método de este invento para mantener la estabilidad de la composición.

10                   Después de que la superficie metálica ha sido recubierta, se prefiere que el recubrimiento sea enjuagado con agua para eliminar cualquier cantidad de material suelto que pueda escurrirse desde la composición de recubrimiento.

15                   Después de que el recubrimiento ha sido enjuagado, se deberá dejar preferiblemente que se seque con el fin de permitir que se evapore agua desde él. En el caso de recubrimientos de resina, ésta se deberá deseablemente fusionar para hacer continuo al recubrimiento, mejorando de este modo su resistencia a la corrosión y su adherencia a la superficie metálica.

20                   Las condiciones bajo las que se lleva a cabo la operación de secado dependen algo del tipo de material de recubrimiento empleado. Las características de fusión de la mayor parte de las resinas utilizadas en el procedimiento del invento son bien conocidas, y por lo tanto las condiciones de secado apropiadas para cualquier resina específica pueden ser seleccionadas sobre  
25                   la base de la previa experiencia. Algunas resinas no requieren elevadas temperaturas para la fusión, y para estas resinas se



pueda utilizar un secado en aire a la temperatura ambiente. Alternativamente, el secado puede ser acelerado colocando la superficie recubierta en un ambiente calentado. Sin embargo, los recubrimientos de resina requieren etapas de secado en caliente, o de secado en estufa, con el fin de fusionar la resina y de asegurar que se obtenga la deseada resistencia a la corrosión. Dicho de modo breve, aunque la operación de secado se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente en ciertas circunstancias, se prefiere de modo general que esto se efectúe mediante secado en horno o secado en estufa.

Cuando se utiliza un ambiente calentado, la etapa de secado o de fusión se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 110°C, y preferiblemente dentro del margen de 120 a 150°C. Por ejemplo, recubrimientos formados a partir de un látex de polietileno son fusionados satisfactoriamente a una temperatura de desde 110°C a 140°C, mientras que recubrimientos de politetrafluoretileno requieren temperaturas apreciablemente más elevadas. Dado que las resinas son orgánicas, tienden a degradarse si se emplean temperaturas de secado extremadamente elevadas; y, desde luego, se deben evitar dichas elevadas temperaturas. Esto no presenta ninguna dificultad dado que se puede obtener con facilidad un secado apropiado y una fusión adecuada sin degradación trabajando dentro de los márgenes de temperatura arriba mencionados.

El tiempo de secado depende de la temperatura de secado que se emplea. Cuando se utilizan temperaturas de horno elevadas, son suficientes ciclos de secado relativamente cortos



por ejemplo desde 30 segundos a dos o tres minutos), pero cuando se utilizan temperaturas más bajas se pueden necesitar tiempos de secado de 10 a 15 minutos.

5 Los recubrimientos producidos mediante el procedimiento del presente invento consisten en una capa inorgánica inmediatamente adyacente a la superficie metálica, sobre una capa orgánica exterior. El recubrimiento orgánico consiste en el material formador de recubrimiento utilizado en la composición de recubrimiento; no obstante, la naturaleza del recubrimiento inorgánico es algo indefinida. En el caso de superficies metálicas  
10 ferrosas recubiertas resulta consistir en óxidos del metal, es decir en óxidos de hierro. Por lo tanto, en el procedimiento del presente invento se aplican al substrato metálico de modo simultáneo un recubrimiento inorgánico y un recubrimiento orgánico.

15 Cualesquiera que sean la naturaleza exacta de estos recubrimientos, su resistencia a la corrosión y su adherencia a la superficie metálica, son enormemente superiores a las de los recubrimientos producidos por métodos anteriores. Además de ello, el procedimiento del presente invento reúne todas las otras  
20 características deseables del procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química, es decir proporciona un procedimiento de una única etapa simple y barato para recubrir una superficie metálica con un recubrimiento cuyo peso puede ser controlado con facilidad y que es continuo, incluso sobre bordes a los que no son capaces de recubrir  
25 los procedimientos convencionales. Además de ello, utilizando el procedimiento de este invento se pueden formar recubrimientos sin tener que utilizarse electricidad tal como ocurre en



procedimientos de recubrimiento electrolíticos o de deposición electrolítica para pintar superficies metálicas. La superficie metálica puede tener una carga eléctrica como resultado de haber sido puesta en contacto con la composición de recubrimiento en el procedimiento del presente invento, pero no se necesita ningún manantial externo de electricidad.

Finalmente, permitiendo que la utilización de la composición de recubrimiento continúe durante un tiempo mucho mayor, y reduciendo de este modo las pérdidas inherentes al hecho de desecharse composiciones de recubrimiento, el procedimiento del presente invento reduce sustancialmente de modo adicional el costo del procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química.

Naturalmente, este invento se extiende a un artículo que posee una superficie metálica que lleva un recubrimiento producido por medio del procedimiento del presente invento.

Con el fin de que el presente invento sea comprendido con mayor facilidad, se dan ahora los siguientes Ejemplos, aunque sólo a título ilustrativo, con el fin de mostrar detalles de reactivos, condiciones y técnicas particularmente preferidos utilizados en el procedimiento del presente invento.

EJEMPLO 1:

Estabilización de composición de recubrimiento por precipitación de ión metálico.

Se prepararon 45 litros de la siguiente composición de recubrimiento:



Cantidad por litro

5	una dispersión acuosa de 56% en peso de copolímero de estireno-butadieno y que contenía un agente dispersante de nonil fenol etoxilado (Pliolite 491 vendido por Goodyear Tire and Rubber Co.)	100 ml
	HF	2,1 g
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,8 g
	agua            hasta constituir	1 litro

El pH de la composición era de 2, y también contenía 5 ml por litro de ácido fosfórico al 75% en peso con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Sobre paneles de acero laminados en frío, de 100 mm x 300, se aplicaron recubrimientos que pesaban 22.000 mg/m<sup>2</sup> y que tenían espesores de alrededor de 0,02 mm. Después de que se hubieron recubierto aproximadamente 32,4 m<sup>2</sup> de paneles con la composición, y la composición hubo sido repuesta periódicamente según se requería, el baño contenía aproximadamente 2,0 g/l de ión férrico. Los ensayos han mostrado que la composición se hacía inestable cuando su contenido de ión férrico aumentaba por encima de 2 g/l, y por lo tanto para impedir que la composición se hiciese inestable se detuvo la operación de recubrimiento, y se añadió una suspensión acuosa de hidróxido cálcico a la composición en una cantidad suficiente para aumentar el pH de ésta desde 2 hasta 5,5. Precipitó hierro desde la composición en forma de hidróxido férrico, y este precipitado fue eliminado por medio de filtración. Después de esto, se añadió suficiente cantidad de ácido fluorhídrico con el fin de de-



volver el pH de la composición a 2. La operación de recubrimien-  
to se reanudó entonces, y paneles adicionales fueron recubiertos  
en el baño; los recubrimientos sobre estos paneles eran entera-  
mente satisfactorios.

5        EJEMPLO 2:

Estabilización de composición por adición de agente dispersante

45 litros adicionales de la composición utilizada en  
el Ejemplo 1 fueron preparados y utilizados para recubrir pane-  
les de acero de la manera descrita en el Ejemplo 1. Cuando la  
10        concentración de ión férrico en la composición hubo subido hasta  
por encima de 2 g/l, se añadió a la composición aproximadamente  
0,03% en peso de un agente dispersante de nonilfenol atoxilado.  
Esto redujo la tensión superficial de la composición desde 45  
hasta 37 dinas/cm. Tal como se ha mencionado arriba, los ensa-  
15        yos han mostrado que esta composición se hacía inestable con  
una concentración de ión férrico de 2 g/l. Sin embargo, des-  
pués de la adición del agente dispersante, se encontró que la  
composición podría recubrir paneles de modo eficaz en concentracio-  
nes de ión férrico hasta de 3 g/l. Con el fin de mantener la es-  
20        tabilidad del baño para recubrimiento ulterior, se hubo de pre-  
cipitar ión férrico.

EJEMPLO 3:

Estabilización de composición de recubrimiento tanto mediante  
adición de agente dispersante como mediante precipitación de  
ión metálico.

25

La composición final obtenida en el Ejemplo 1 fue



utilizada para recubrir paneles adicionales de acero hasta que la concentración de ión férrico hubo subido de nuevo a 2 g/l, y se volvió añadir hidróxido cálcico de la misma manera que en el Ejemplo 1 para precipitar iones férrico en exceso. En este momento se había consumido aproximadamente la mitad de la resina presente en la composición original y se reemplazó la resina consumida. La tensión superficial de la composición era en este momento de aproximadamente 45 dinas/cm. Los ensayos han mostrado que si la tensión superficial de la composición se dejase subir a un valor mucho más elevado, ésta se haría inestable y de modo correspondiente se añadió a la composición 0,03% en peso de un agente dispersante de nonilfenol etoxilado (Tritón N-100 vendido por Rohm & Haas Co.) con el fin de reducir su tensión superficial a 37 dinas/cm. Entonces, se utilizó la composición para recubrir paneles adicionales; y periódicamente, se repusieron sus constituyentes, siendo precipitado hierro y siendo añadido agente dispersante adicional tal como se describe arriba, hasta que se hubo consumido toda la resina inicialmente presente. A pesar de los ensayos exhaustivos, no se encontró un punto en el cual la composición se hiciese inestable durante este método y por lo tanto el baño se podría utilizar de manera indefinida.

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

25

1.- Procedimiento para aplicar un recubrimiento de un



materi al formador de pelí cula sobre la superficie de un metal susceptible de ser corroído por ácido mediante puesta en contacto de la superficie con una composición de recubrimiento que comprende el materi al formador de pelí cula dispersado, disuelto o emulsificado en una fase acuosa que contiene un ácido corrosivo de metal, un agente oxidante y un agente dispersante, durante un período suficiente para permitir que el ataque con ácido sobre la superficie metálica genere iones metálicos que sean oxidados por el agente oxidante según entran en la fase acuosa para formar en ella iones inestabilizadores que tienden a hacer inestable a la composición de recubrimiento y hacen de este modo que la composición de recubrimiento se coagule, caracterizado porque la estabilidad de la composición de recubrimiento, como un conjunto, es mantenida mediante la técnica o técnicas de: a) añadir agente dispersante a la composición de recubrimiento de modo continuo o intermitente de manera que sustancialmente iguale o equilibre la concentración de iones metálicos formada; y/o b) eliminación de ión metálico con el fin de impedir que la concentración de ión metálico se acumule, y en que la concentración eficaz de iones metálicos inestabilizadores es mantenida en un valor no mayor de 3 gramos por litro cuando se utiliza la técnica a) sola o en unión con la técnica b) o en no más de 1,5 gramos por litro cuando se utiliza la técnica b) sola.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el materi al formador de pelí cula es una resina sintética.



3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material formador de película está presente como la fase dispersa de una dispersión o emulsión.

5- 4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones metálicos oxidados son eliminados de la composición de recubrimiento por precipitación.

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones metálicos son precipitados en forma de un hidróxido.

10 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente precipitante es un hidróxido y/o un óxido de metal alcalino-térreo y/o un hidróxido de metal alcalino.

15 7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente precipitante es hidróxido cálcico.

8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidróxido cálcico es añadido a la composición de recubrimiento en la forma de una suspensión acuosa.

20 9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de que han sido precipitados desde la composición los iones metálicos oxidados en exceso, el precipitado es separado desde la composición de recubrimiento.

25 10.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precipitado es separado por filtración de un modo discontinuo y/o continuo y/o mediante centrifugación.

11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina formadora de película es un polietileno y/o un politetrafluoretileno y/o una resina poliacrílica



y/o un poli(cloruro de vinilo) y/o un copolímero de estireno-butadieno.

5 12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene de 5 a 550 g/litro de material formador de película.

10 13.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene los ácidos sulfúricos y/o clorhídrico y/o nítrico y/o fosfórico y/o bromhídrico y/o yodhídrico y/o acético y/o cloroacético y/o tri cloroacético y/o láctico y/o tartárico y/o poliacrílico y/o fluobórico y/o fluotitánico y/o fluosilícico.

14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH de la composición de recubrimiento se encuentra dentro del margen de 1,6 a 3,8.

15 15.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante empleado en la composición de recubrimiento es perborato y/o bromato y/o permanganato y/o nitrito y/o nitrato y/o clorato.

20 16.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es añadido a la composición en la forma de una sal soluble en agua.

25 17.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es añadido a la composición de recubrimiento en la forma de una sal de metal alcalino y/o de amonio.

18.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,



caracterizado porque el agente oxidante en la composición de recubrimiento es uno que desprende oxígeno a la composición de recubrimiento ácida acuosa.

5 19.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

20.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es dicromato.

10 21.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dicromato es añadido a la composición de recubrimiento en la forma de una sal de dicromato.

15 22.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de dicromato es dicromato potásico y/o dicromato magnésico y/o cromato potásico y/o cromato sódico y/o dicromato cálcico.

23.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de dicromato es añadida en forma de una solución acuosa de ácido crómico y carbonato cálcico y/o una solución acuosa de dicromato potásico y acetato cálcico.

20 24.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante está presente en una cantidad de desde 0,01 a aproximadamente 0,2 equivalentes-gremo por litro.

25 25.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno presente en una cantidad de desde 0,6 a 3,0 g/litro.

26.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores



caracterizado porque el agente oxidante es dicromato, presente en una cantidad de desde 1 a 2 g/litro.

5

27.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es dicromato presente en una cantidad de desde 0,735 a 0,95 g/litro.

28.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene iones fluoruro.

10

29.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ión fluoruro es añadido en forma de ácido fluorhídrico.

15

30.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de ión fluoruro en la composición de recubrimiento se encuentra dentro del margen de 0,4 a 5 g/litro (calculado como  $F^-$ ).

20

31.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es dicromato presente en una cantidad de desde 0,1 a 0,2 equivalentes-gramo por litro, y el contenido de ión fluoruro de la composición de recubrimiento es desde 3,5 a 5 g/litro.

25

32.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene también un agente coalescente para aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

33.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente coalescente es hexilénglicol y/o



dietilenglicolmonoetilstermonoacetato y/o dietilenglicolmonog  
butilestermonoacetato y/o etilenglicolmonobutilestermonoacetato.

5 34.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el agente coalescente es etilenglicolmonog  
butileter.

35.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el agente coalescente está presente en una  
cantidad de desde 5 a 30 gramos por litro de la composición de  
recubrimiento.

10 36.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque con el fin de asegurar un humedecimiento  
a fondo de la superficie metálica durante el recubrimiento, la  
composición de recubrimiento incorpora un agente humectante  
además de cualquier agente humectante que pueda estar presente  
15 en el manantial del material formador de recubrimiento.

37.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el agente humectante constituye no más de  
0,15% en peso de la composición.

20 38.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el agente humectante es un agente humectan-  
te no iónico o aniónico.

25 39.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el agente humectante es un alcoholfenoxi  
polietoxietanol y/o una sal sódica de un alcoholarilpolieter  
sulfonato.

40.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene  
un pigmento dispersable en agua que no hace inestable a la com  
posición.



41.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento es azul de ftalocianina y/o verde de ftalocianina y/o negro de humo y/o rojo de quina-  
cridona.

5

42.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene un agente formador de quelatos.

10

43.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa a una temperatura dentro del margen de desde 20°C a 40°C.

44.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la superficie metálica y la composición de recubrimiento es desde 30 a 600 segundos.

15

45.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de contacto es desde 1 a 3 minutos.

20

46.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mantiene un movimiento relativo entre la composición de recubrimiento y la superficie metálica que está siendo recubierta.

25

47.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie metálica recubierta es una superficie de metal ferroso y/o de zinc, siendo esta última o bien una simple superficie de zinc o una superficie de metal ferroso recubierta con zinc.

48.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,



caracterizado porque la superficie metálica tratada es una que tiene sobre ella un previo recubrimiento no secante.

5 49.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el previo recubrimiento es un recubrimien-  
to de fosfato y/o cromato y/o oxalato y/o óxido (anodizado o  
convertido químicamente).

10 50.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, después de aplicación del recubrimiento, el recubrimiento de superficie metálica es enjuagado con agua con el fin de eliminar material suelto que se pueda haber es-  
currido de la composición de recubrimiento.

15 51.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de que el recubrimiento ha sido depositado, éste es secado con el fin de permitir que se evapore agua desde él.

52.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina es fusionada después del proceso de recubrimiento con el fin de hacer completamente conti-  
nuo al recubrimiento.

20 53.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el secado y/o la fusión se efectúa sometiendo a la superficie recubierta a un secado en estufa y/o a un secado en horno.

25 54.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el proceso de secado/fusión se lleva a cabo a una temperatura por encima de 110°C.



55.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el proceso de secado/fusión se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 150°C.

5 56.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento es un recubrimiento de polietileno y es fusionado a una temperatura de desde 110°C a 140°C.

10 57.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de secado/fusión se encuentra dentro del margen de desde 30 segundos a 900 segundos.

58.-" PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO DE UN MATERIAL FORMADOR DE PELICULA SOBRE LA SUPERFICIE DE UN METAL SUSCEPTIBLE DE SER CORROÍDO POR ACIDO".

15 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN. 1972