



SECCION TECNICA  
 CLASIFICACION I. P. C  
 CLASE \_\_\_\_\_  
 SUBCLASE \_\_\_\_\_

403825

M E M O R I A      D E S C R I P T I V A  
 de una Patente de Invención a nombre de:  
 AMCHEM PRODUCTS, INC., una Corporación  
 de Pennsylvania, de nacionalidad norteamer-  
 ricana, 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".

Int. Cl.<sup>2</sup>: C23C

-----ooo000ooo-----

Este invento se refiere de modo general al tratamien-  
 to de superficies metálicas con soluciones acuosas de enjuagado  
 que contienen cromo.

5      En el pasado, se han utilizado látices (es decir dis-  
 persiones en agua de materiales polímeros formadores de pelícu-  
 la) con el fin de formar recubrimientos orgánicos sobre superfi-  
 cies metálicas mediante inmersión de la superficie en un baño  
 del látex; sin embargo, el espesor del recubrimiento resultan-  
 te es sustancialmente el mismo independientemente de la duración

403825



372

del tiempo en que sea sumergida la superficie, estando limita-  
do el peso o el espesor de un recubrimiento al obtenido inme-  
diatamente después de inmersión. Con el fin de aumentar el es-  
pesor del recubrimiento, los fabricantes han utilizado proce-  
5 dimientos de recubrimiento de etapas múltiples. Dichos proce-  
dimientos de etapas múltiples incluyen sumergir la superficie  
metálica en un baño de látex, retirarla del baño, secar o fu-  
sionar (usualmente por calentamiento) el recubrimiento formado  
sobre la superficie metálica, y luego repetir las etapas de  
10 inmersión y secado hasta que se obtenga un espesor de recubri-  
miento adecuado. Desde luego, dichas operaciones de etapas múl-  
tiples son muy largas y costosas. Además de ello, las resinas  
depositadas por algunos látices formadores de película no se  
adhieren con facilidad consigo mismas; y los esfuerzos de acu-  
15 mular capas consecutivas de la resina quedan, por lo tanto,  
frustrados y se deben emplear técnicas especiales de recubri-  
miento, aumentando de este modo adicionalmente el costo del pro-  
cedimiento de recubrimiento de etapas múltiples.

Además de ello, no sólo algunos de dichos recubri-  
20 mientos no se adhieren con facilidad unos a otros, sino que el  
recubrimiento originalmente depositado sobre la superficie me-  
tálica no es incluso inicialmente adhesivo sobre ésta - por  
ejemplo, el recubrimiento no puede ser enjuagado, sin ser eli-  
minado virtualmente en su totalidad desde la superficie.

Finalmente, cuando se utilizan estos procedimientos  
25 de recubrimiento conocidos, se forma poco o nada de recubri-  
miento sobre los bordes del artículo metálico.



312

10-6-72

403825

Recientemente, se han desarrollado los llamados procedimientos de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química para recubrir superficies metálicas con materiales polímeros formadores de película. En estos procedimientos, el material polímero es aplicado a la superficie metálica por inmersión o introducción de ésta en una composición ácida acuosa que contiene un material orgánico formador de recubrimiento y un agente oxidante.

Dichos procedimientos de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química poseen un cierto número de ventajas con relación a los anteriormente utilizados para depositar estos recubrimientos polímeros. En primer lugar, a diferencia de los procedimientos anteriormente utilizados, el peso y el espesor del recubrimiento varía con el tiempo en que la superficie metálica es sumergida en la composición. Cuanto más largo es el tiempo de inmersión, tanto más pesado y más grueso es el recubrimiento. Por lo tanto, se pueden obtener recubrimientos gruesos sin recurrir a complicados y costosos procedimientos de recubrimiento de etapas múltiples. Además de ello, los recubrimientos orgánicos/inorgánicos aplicados por deposición química se adhieren bien a la superficie metálica y no pueden ser eliminados por enjuagado con facilidad. Finalmente, el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química produce recubrimientos con espesor uniforme, incluso sobre los bordes en donde los procedimientos convencionales de recubrimiento depositan poco o nada de recubrimiento.

El procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química puede ser utilizado también para aplicar recubrimientos diferentes de los formados a par

- 4 -  
403825



tir de resinas sintéticas - por ejemplo, puede ser utilizado para aplicar recubrimientos lubricantes.

Los recubrimientos formados en el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química poseen propiedades de resistencia a la corrosión relativamente buenas considerablemente mejores que las de los recubrimientos formados utilizando los procedimientos convencionales. Sin embargo, se ha descubierto ahora que se puede aumentar sustancialmente la resistencia a la corrosión de los recubrimientos orgánicos/inorgánicos aplicados por deposición química enjuagando los recubrimientos con una solución de enjuagado que contiene cromo hexavalente.

Correspondientemente, el presente invento proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento de un material formador de película sobre la superficie de un metal susceptible de ser corroído por ácido, en el que la superficie metálica es puesta en contacto con una composición formadora de recubrimiento que comprende un material formador de película en una fase acuosa que contiene un ácido corrosivo de metal y un agente oxidante, y el recubrimiento así depositado sobre la superficie metálica es después de esto enjuagado con una solución de enjuagado posterior que contiene cromo hexavalente.

La solución que contiene cromo hexavalente que se utiliza para enjuagar ulteriormente el recubrimiento formado en el procedimiento de este invento es preferiblemente una en la cual el cromo hexavalente ha sido reducido parcialmente. Se pueden emplear para efectuar esta reducción una amplia variedad de agentes reductores, pero el agente reductor preferido para este fin es el formaldehído. Soluciones de enjuagado apropiadas pue-

403825



den ser preparadas a partir de un concentrado acuoso producido  
tratando una solución acuosa de cromo hexavalente, por ejemplo  
una solución acuosa de ácido crómico, con formaldehído - para  
reducir, de modo preferible, al menos 5% del cromo hexavalen-  
te. Preferiblemente, no se reduce más del 60% del cromo hexa-  
valente. En efecto, no se puede reducir bajo las condiciones de  
5 reacción una cantidad mucho mayor que esta cantidad de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  
incluso aunque se emplee durante la reducción un gran exceso  
de formaldehído y/o una temperatura elevada. Deseablemente el  
concentrado, antes de la reducción, contiene de 50 a 800 g/l  
de cromo hexavalente (calculado como  $\text{CrO}_3$ ).

10                   Convenientemente, se utilizan al menos 0,03 moles de  
formaldehído (calculado como HCHO) por cada mol de  $\text{Cr}^{6+}$  (calcu-  
lado como  $\text{CrO}_3$ ) con el fin de reducir la cantidad mínima pre-  
ferida de cromo hexavalente. Sin embargo, en ciertas circuns-  
tancias, se pueden utilizar cantidades algo menores de formal-  
dehído, dado que por ejemplo una solución al 33% (en peso) de  
15  $\text{CrO}_3$  hecha reaccionar con formaldehído en una proporción molar  
de formaldehído/ácido crómico de 0,03:1 produce una solución  
que tiene aproximadamente 5% del cromo en una forma reducida.  
Por otro lado, si se desea una mayor proporción de cromo redu-  
cido se puede obtener una solución que contiene aproximadamen-  
te 20% de su cromo en forma reducida haciendo reaccionar una  
solución al 33% (en peso) de  $\text{CrO}_3$  con formaldehído en una pro-  
porción molar de formaldehído/ácido crómico de 0,1:1. La dis-  
minución de la concentración de la solución de ácido crómico da  
20 como resultado una menor proporción de cromo reducido. A la  
25 inversa, la proporción de cromo en un estado reducido puede  
ser aumentada utilizando una solución más concentrada de ácido

403825



crómico o una mayor proporción de formaldehído/ácido crómico.

Dado que, tal como se ha mencionado arriba, es difícil reducir más de aproximadamente 60% del cromo presente, normalmente no es necesario utilizar más de alrededor de 1 mol de formaldehído por cada mol de cromo hexavalente. Además de ello, si se utilizan mayores cantidades de formaldehído, el producto tiende a gelificar durante el reposo. Este gel no tiene ningún efecto perjudicial apreciable sobre la composición y puede ser roto por vigorosa agitación. La tendencia de la solución a gelificar puede ser eliminada de modo sustancial por medio de la adición de pequeñas cantidades de ácido fosfórico, bien sea antes bien sea después de que haya sido diluido el concentrado. Preferiblemente, en tales casos, para evitar dicha gelificación se añaden al menos 0,05 ml de solución al 75% de  $H_3PO_4$  por gramo de cromo total (tanto en forma hexavalente como en forma reducida).

Dado que la reacción de formaldehído con cromo hexavalente es exotérmica, la reducción se lleva a cabo preferiblemente añadiendo formaldehído acuoso a ácido crómico. Esto permite un estrecho control de la temperatura que preferiblemente no se deberá permitir que exceda de 82°C.

Las soluciones de cromo hexavalente, utilizadas como materiales de partida para esta reducción, se pueden preparar a partir de trióxido de cromo o sales solubles en agua de cromato o dicromato, tales como dicromato sódico, dicromato potásico, cromato sódico y cromato potásico o de litio. Estos materiales pueden simplemente ser disueltos en agua para dar las concentra



403825

ciones deseadas de cromo hexavalente.

Las concentraciones de cromo en las soluciones de enjuagado utilizadas en el procedimiento del invento pueden variar dentro de un amplio margen y el efecto del enjuagado posterior sobre el recubrimiento variará dependiendo de la concentración total de cromo presente en la solución de enjuagado y de la proporción de cromo hexavalente a cromo reducido. Sin embargo, se puede decir de modo general que, aunque en algunos casos cantidades menores de cromo son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, preferiblemente la concentración total de cromo en la solución de enjuagado no deberá ser menor de 0,1 g/l y deseablemente no deberá ser menor de 0,25 g/l.

El límite superior de concentración de cromo de las soluciones de enjuagado no es crítico, y está dictado en general por consideraciones económicas, dado que los aumentos en la concentración de cromo no producen mejoras correspondientes en los recubrimientos. Aunque el cromo puede estar presente en cantidades que lleguen hasta su límite de solubilidad, de modo preferible la solución de enjuagado no contendrá más de 10 g/l de cromo en total.

Sin embargo, existe una ventaja en utilizar soluciones de enjuagado que contengan cantidades bastante grandes de cromo. Los recubrimientos depositados en el procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química tienen con frecuencia superficies muy brillantes. En algunas aplicaciones esto carece de consecuencias o incluso puede ser deseable, pero en otras aplicaciones, la superficie brillante puede ser muy indeseable. Cuando el recubrimiento se uti

403825



liza como un acabado final para ciertos tipos de artículos, tales como abrazaderas o soportes, cerrojos, y partes inferiores de la cubierta de vehículos, el aspecto del artículo tiende a ser más atractivo y estéticamente agradable si el recubrimiento es mate. Los recubrimientos pueden ser hechos mates (deslustros) calentándolos a temperaturas por encima de las utilizadas normalmente para secar o fusionar el recubrimiento, pero esto tiene la desventaja de que puede ser afectada desfavorablemente la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Se ha descubierto ahora que sometiendo a recubrimientos orgánicos/inorgánicos aplicados por deposición química brillantes a tratamiento con soluciones de enjuagado posterior que contienen cantidades bastante grandes de cromo se puede reducir el brillo del recubrimiento, y el recubrimiento puede ser hecho mate, opaco y deslustrado.

Cuando el procedimiento de este invento se utiliza para deslustrar un recubrimiento brillante, en general la concentración total de cromo deberá ser al menos de 4 g/l (excepto en los casos abajo descritos). En dichas soluciones, la proporción molar de cromo hexavalente a cromo reducido puede variar dentro de un amplio margen, preferiblemente de 0,6 : 1 a 20: 1, aunque puede ser deseable llegar incluso más allá en algunos casos. Cuando la proporción molar de cromo hexavalente a cromo reducido es de aproximadamente 1, el deslustrado de una superficie brillante se puede efectuar con una solución de enjuagado que contiene sólo 0,5 g /l en total. Una ventaja de utilizar dichas soluciones de enjuagado, a diferencia de aquellas en que la proporción es mayor o menor, consiste en que se pueden utili



403825

5 zar menores concentraciones de cromo para lograr el deslustro, y por lo tanto el procedimiento se puede realizar de manera más económica. Cuando se utiliza una solución de enjuagado que sólo contiene cromo hexavalente es necesario utilizar una solución que contiene como mínimo 3 g/l de cromo para deslustrar superficies brillantes.

10 Las soluciones de enjuagado a base de cromo pueden contener otros ingredientes opcionales, tales como poli(ácidos acrílicos) solubles en agua o dispersables en agua. Estos poli(ácidos acrílicos) sirven para mejorar aún más la resistencia a la corrosión y las propiedades de unión o aglutinación de la pintura de los recubrimientos. Las concentraciones preferidas de poli(ácidos acrílicos) se encuentran dentro del margen de desde 2,5 g/l a 50 g/l. Se pueden utilizar mayores cantidades de estos ácidos, pero no se obtiene ninguna mejora o al menos ninguna mejora adicional en el recubrimiento; y, por lo tanto, no queda justificada económicamente la utilización de mayores cantidades de ácidos.

20 De modo muy deseable, las soluciones de enjuagado son ácidas y, desde luego, para lograr los mejores resultados, se prefiere que el pH de la solución de enjuagado sea menor de 3,3.

25 Aunque las soluciones de enjuagado pueden ser aplicadas a la superficie recubierta por otros medios, se prefiere que estas sean aplicadas mediante pulverización o por inmersión de la superficie recubierta en la solución de enjuagado. Se ha encontrado que según aumenta el tiempo de contacto entre la superficie recubierta y la solución de enjuagado, aumentan la re-

403825



sistencia a la corrosión y/o el deslustrado del recubrimiento. El tiempo de contacto entre la superficie recubierta y la solución de enjuagado no es crítico y puede variar dentro de un amplio margen, pero preferiblemente es de 10 a 1800 segundos.

5 En la mayor parte de los casos es adecuado un tiempo de contacto de 30 segundos.

La temperatura de la solución de enjuagado puede variar dentro de un amplio margen, y preferiblemente se encuentra entre la temperatura ambiente (16°C) y 175°C. La resistencia a la corrosión y/o al deslustrado del recubrimiento son mejoradas según aumenta la temperatura de la solución de enjuagado. Sin embargo, para la mayor parte de las finalidades, se puede lograr un enjuagado satisfactorio a la temperatura ambiente, evitando de este modo la utilización de aparatos de calentamiento. No obstante, en casos difíciles, puede ser ventajoso enjuagar a temperaturas elevadas con el fin de lograr mejor resistencia a la corrosión y/o un deslustrado más pronunciado de la superficie.

Se puede utilizar una amplia variedad de materiales formadores de película para recubrir la superficie metálica en la primera etapa del procedimiento del presente invento. Sin embargo, aunque se pueden producir recubrimientos a partir de composiciones de recubrimiento en las que el material formador de película no es de naturaleza polímera (ejemplos de dichos materiales formadores de película son ácidos grasos, tales como ácido esteárico) se prefiere con mucho que el material formador de película sea un polímero, del modo más deseable una resina sintética. Ejemplos de dichas resinas son polietileno, re-



403825

sinas poliacrílicas y copolímeros de estireno-butadieno.

El material formador de película puede estar presente en la composición de recubrimiento ácida acuosa en forma disuelta, emulsificada o dispersada; aunque, en general, se prefiere que esté presente en una forma emulsificada o dispersada.

Ejemplos de materiales resinosos solubles en agua utilizables en el procedimiento de este invento son poli(ácido acrílico) (disponible comercialmente en forma de una solución acuosa bajo los nombres comerciales Acrysol A-1 y Acrysol A-3) y anhídrido etilénmaleico (vendido por Monsanto bajo el nombre comercial DX-840-12).

Incidentalmente se deberá hacer observar que cuando el material formador de película es una resina ácida tal como poli(ácido acrílico), puede servir no sólo como el componente formador de película, sino también como el ácido necesario. Así, por ejemplo, se pueden aplicar recubrimientos de resina poliacrílica a paneles de acero a partir de una solución acuosa que contiene poli(ácido acrílico) y peróxido de hidrógeno.

Cuando la composición de recubrimiento contiene el componente formador de película en forma de una dispersión, es formulado convenientemente añadiendo los otros componentes de la composición a un látex, es decir una dispersión en agua de partículas de resina insolubles (vease "Emulsión and Water Soluble Paints and Coatings" (Pinturas y recubrimientos en emulsión y solubles en agua) de Charles R. Martens, publicado por Reinhold Publishing Corporation 1,964). Látices apropiados están disponibles comercialmente con facilidad, y ejemplos preferidos de

403825



látices disponibles comercialmente incluyen:

	<u>Nombre comercial</u>	<u>Composición especificada</u>
	Pliolite 491	Estireno-butadieno
	Acrylene 45	Copolímero acrílico
5	Catalin A-1464	Copolímero acrílico
	Catalin A-1482	Copolímero acrílico
	Geon 552	Poli(cloruro de vinilo)
	Hycar 2600X 91	Copolímero acrílico
	Hycar 2600X 92	Copolímero acrílico
10	Catalin A-1422	Copolímero acrílico
	Rhoplex HA-12	Copolímero acrílico
	Poly-em 40	Polietileno
	Pliovic 400	Copolímero acrílico
	Teflon	Politetrafluoretileno

15                    Se pueden emplear látices formadores de recubrimiento diferentes de los arriba enumerados, pero todos los anteriores látices han sido ensayados y se ha encontrado que proporcionan recubrimientos satisfactorios.

20                    Desde luego, el látex debe ser uno que sea estable en la presencia de los otros ingredientes de la composición. Además de la resina dispersada, los látices contienen usualmente otros ingredientes - incluyendo, por ejemplo, emulsificadores y coloides protectores. Los otros ingredientes de la composición son añadidos preferiblemente a los látices en forma de soluciones

25                    acuosas.

La cantidad de material formador de película dispersa-

403825



do en la composición de recubrimiento puede variar a lo largo de un amplio margen. El límite inferior de concentración está dictado por la cantidad de material necesario para formar un recubrimiento adecuado, mientras que el límite superior está dictado por la cantidad de material que puede ser disuelto, dispersado o emulsificado en la solución ácida acuosa. En general, se prefiere que la composición contenga de 5 a 550 g/l de material formador de película.

La concentración de material formador de película en la composición de recubrimiento influye sobre el peso del recubrimiento. Composiciones que contienen mayores cantidades de material formador de película producen pesos más elevados de recubrimiento, mientras se mantienen constantes los otros factores. Por ejemplo, un panel sumergido durante un minuto en una composición que contiene 1,5 g /l de peróxido de hidrógeno, 2 g/l de ión fluoruro (añadido como ácido fluorhídrico) y resina acrílica (añadida como látex Catalin A-1316) tiene un recubrimiento que pesa 2554,2 mg/m<sup>2</sup>, cuando la concentración de resina era de 12 g /l, mientras que cuando la concentración de resina era de 250 g/l, el peso de recubrimiento era casi de 17.050 mg/m<sup>2</sup>.

Se puede utilizar cualquier ácido con el fin de proporcionar la acidez requerida en la composición de recubrimiento. El ácido puede ser un ácido mineral o un ácido orgánico, tal como ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico, fosfórico, bromhídrico, yodhídrico, acético, cloroacético, tricloroacético, láctico, tartárico, poliacrílico, fluobórico, fluotitanico y fluosilícico. Por razones que se explicarán más abajo,



403825

el ácido fluorhídrico es el ácido preferido para esta finalidad.

Se deberá hacer observar que un ácido que contenga un anión oxidante puede servir no sólo como ácido sino también como agente oxidante en la composición de recubrimiento. Un ejemplo de dicho ácido es ácido nítrico. Con el fin de simplificar el control del pH y del agente oxidante se prefiere, sin embargo, en gran manera utilizar un ácido y un agente oxidante separados.

Se prefiere que la composición de recubrimiento acuosa tenga un pH dentro del margen de desde 1,6 a 3,8. Por lo tanto, las cantidades preferidas de ácidos son las que comunican a la composición un pH dentro del margen preferido. Si se deja descender el pH muy por debajo de 1,6, la composición de recubrimiento puede tender a corroer la superficie metálica, mientras que cuando el pH de la composición de recubrimiento sube muy por encima de aproximadamente 3,8, los recubrimientos obtenidos tienden a ser demasiado delgados.

El pH de la composición puede ser medido por cualquier técnica convencional; en la práctica, se utiliza normalmente el método normalizado del electrodo de vidrio. Sin embargo, debido a la presencia de ión fluoruro en la solución de recubrimiento, el valor del pH deberá ser determinado observando con rapidez el valor obtenido al sumergir inicialmente los electrodos de vidrio.

Se puede utilizar una amplia variedad de agentes oxidantes en las composiciones de recubrimiento utilizadas en el procedimiento de este invento. Ejemplos de agentes oxidantes que se

403825



1872

pueden utilizar son perboratos, bromatos, permanganatos, nitri-  
tos, nitratos y cloratos. Estos agentes oxidantes son añadidos  
a la composición de modo conveniente en la forma de una sal so-  
luble en agua, preferiblemente una sal de metal alcalino o de  
5 amonio. Sin embargo, se obtienen resultados particularmente bue-  
nos cuando el agente oxidante es uno que libera oxígeno dentro  
de la composición de recubrimiento ácida acuosa; y, en realidad  
los agentes oxidantes preferidos para utilizarse en las composi-  
ciones de recubrimiento son peróxido de hidrógeno y dicromato,  
10 prefiriéndose especialmente el primero. El peróxido de hidrógeno  
es añadido convenientemente a la composición en la forma de una  
solución acuosa al 30%.

El dicromato puede ser añadido a la composición de re-  
cubrimiento en la forma de cualquier compuesto soluble en agua que  
15 contenga cromo hexavalente, que en un medio ácido acuosa forme  
dicromato. Ejemplos de tales compuestos incluyen ácido crómico,  
dicromato potásico, dicromato magnésico, cromato potásico, cro-  
mato sódico y otras sales de dicromato, por ejemplo dicromato  
cálcico. Se han obtenido resultados particularmente buenos uti-  
lizando bien sea una solución acuosa de ácido crómico y una sal  
20 cálcica, por ejemplo carbonato calcico, bien sea una solución  
acuosa constituida por dicromato potásico y acetato cálcico. Se  
prefiere que el manantial de dicromato sea añadido al resto de  
la composición de recubrimiento en la forma de una solución acu-  
sa del compuesto que contenga cromo hexavalente.  
25

El agente oxidante está presente de modo deseable en  
una cantidad de desde 0,01 a 0,2 equivalentes-gramo por litro.



403825

(El equivalente gramo de un agente oxidante es el peso molecular en gramos del agente dividido por el cambio de valencia de todos los átomos en la molécula que cambian de valencia). Se pueden utilizar también cantidades algo menores de agente oxidante, y en particular el límite superior no es crítico y puede ser mucho más elevado. Por ejemplo se han producido recubrimientos de resina en los que el peróxido de hidrógeno está presente en exceso sobre un equivalente de oxidante por litro.

En el caso de peróxido de hidrógeno la cantidad particularmente preferida para utilizarse en las composiciones de recubrimiento es desde 0,3 a 3,0 g/l (0,02 a 0,2 equivalentes-gramo) mientras que la cantidad particularmente preferida de dicromato es desde 1 a 2 g/l (0,03 a 0,055 equivalentes-gramo/litro). Sin embargo, cuando una solución acuosa constituida por ácido crómico y carbonato cálcico o por dicromato potásico y acetato cálcico es utilizada como agente oxidante, se pueden utilizar cantidades menores de dicromato (deseablemente en el margen de desde 0,735 a 0,95 g/l de dicromato (0,02 a 0,03 equivalentes-gramo/litro) y se pueden obtener recubrimientos más gruesos.

Es deseable que las composiciones de recubrimiento ácidas acuosas utilizadas en el procedimiento de este invento contengan ión fluoruro, y este ión es añadido preferiblemente en forma de ácido fluorhídrico. Este ácido puede servir también para controlar el pH de la composición y evita la necesidad de introducir el ión fluoruro en la forma de una sal de metal alcalino, de amonio u otra sal aunque se pueden utilizar todas estas formas de fluoruros, pueden introducir cationes indeseables en

403825



la composición de recubrimiento o complicar el 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 medio de la utilización de ácidos diferentes del ácido fluorhídrico, o en combinación con ácido fluorhídrico. Tales ácidos incluyen los ácidos sulfúrico, fosfórico, nítrico y clorhídrico.

En general, se prefiere que la concentración de ión fluoruro en la composición se encuentre dentro del margen entre 0,4 y 5 g/l (calculado como  $F^-$ ). No obstante, se pueden utilizar cantidades mayores o menores; y cuando se utiliza dicromato como agente oxidante en cantidades relativamente grandes, se utilizan deseablemente mayores cantidades de fluoruro - por ejemplo de 3,5 a 5 g/l cuando el dicromato está presente en una cantidad de desde 0,1 a 0,2 equivalentes-gramo por litro.

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

(a) de 5 a 550 g/l de resina sólida dispersada en la composición, siendo el manantial para la resina un látex de la misma;

(b) de 0,4 a 5 g/l de ión fluoruro;

(c) un agente oxidante (o bien peróxido de hidrógeno o bien dicromato) presente en una cantidad de desde 0,01 a 0,2 equivalentes-gramo por litro de composición; y

(d) ión hidrógeno en una cantidad suficiente para comunicar a la composición un pH de 1,6 a 3,8.

403825



Se pueden añadir a la composición de recubrimiento otros ingredientes opcionales. Primeramente se puede añadir un agente coalescente para acrecentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. El agente coalescente preferido es etilenglicolmonobutyleter, conocido comunmente como butil-cellosol

5

Este agente particular es completamente compatible con los otros constituyentes de la composición de recubrimiento y los recubrimientos de resina obtenidos utilizándolo se adhieren muy bien a la superficie metálica. Otros agentes coalescentes que se

10

pueden utilizar son hexilenglicol, dietilenglicolmonoestiletermonoacetato, dietilenglicolmonobutyletermonoacetato y etilenglicolmonobutyletermonoacetato.

Deseablemente, el agente coalescente está presente en una cantidad de desde 5 a 30 gramos por litro de composición dado que esto proporciona una buena y acrecentada resistencia a la

15

corrosión y adherencia al recubrimiento; pero a pesar de ello se pueden utilizar desde luego cantidades mayores o menores del agente coalescente.

En muchos casos, para asegurar un humedecimiento a fondo de la superficie metálica durante el recubrimiento, se prefiere incorporar en la composición de recubrimiento una pequeña cantidad de un agente humectante, de modo preferible hasta 0,15%

20

en peso de la composición adicionalmente a cualquier agente humectante que pueda estar presente en el menantial del material formador de recubrimiento, por ejemplo un látex). Es deseable

25

utilizar un agente humectante cuando la superficie metálica que está siendo tratada no está enteramente limpia, dado que dichos

403825



agentes permiten un humedecimiento a fondo del sustrato metálico eliminando de este modo parte o la totalidad de los contaminantes presentes sobre él. Preferiblemente, el agente humectante es un agente humectante no iónico o aniónico. Agentes humectantes específicos que se pueden emplear son alcohilfenoxipoliésterxietanoles y sales sódicas de alcohilarilpolietersulfonatos.

El aspecto de los recubrimientos producidos por el procedimiento del presente invento puede ser hecho variar con el fin de producir efectos decorativos sobre la superficie metálica. Los colores de los recubrimientos varían dependiendo de un cierto número de factores, incluyendo las condiciones bajo las cuales los recubrimientos son secados o fusionados y del material formador de recubrimiento que se utiliza. Su color puede ser hecho variar añadiendo a la composición de recubrimiento un pigmento dispersable en agua que sea compatible con la composición y que por lo tanto no la haga inestable, por ejemplo azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, negro de humo o rojo de quinacridona. Estos pigmentos proporcionan excelentes colores sin afectar a las propiedades de los recubrimientos.

La cantidad de pigmento empleado depende, desde luego, del color deseado. Deberá hacerse observar que, cuando la composición de recubrimiento contiene un pigmento dispersable, es ventajoso incorporar en ella también una pequeña cantidad de un agente humectante (del tipo arriba mencionado), para ayudar a dispersar el pigmento.

Durante la realización del procedimiento del invento, iones metálicos se acumulan en la composición de recubrimiento y



403825

tienden a precipitar desde ella cualquier material formador de película dispersado. Para contrarrestar este hecho, se puede añadir un agente quelante a la composición de recubrimiento.

5 En lo que se refiere a las condiciones en las cuales se deberá llevar a cabo la etapa de recubrimiento del procedimiento de este invento, puede decirse que ésta se efectúa preferiblemente a una temperatura dentro del margen de desde 20°C a 40°C. Dado que recubrimientos obtenidos a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) normalmente son enteramente satisfactorios, es deseable usualmente trabajar a esta temperatura, evitando de este modo la necesidad de calentar la composición de recubrimiento, con una disminución consiguiente de los costos de trabajo. Además de ello, la estabilidad de las composiciones de recubrimiento, particularmente las formuladas utilizando látex, tiene su máximo a alrededor de la temperatura ambiente.

10

15

No obstante, en algunos casos, es ventajoso utilizar una composición de recubrimiento calentada, dado que según va aumentando la temperatura de la composición aumentan los pesos del recubrimiento, hasta llegar a una temperatura de alrededor de 40°C. Por encima de esta temperatura comienzan a descender de nuevo los pesos del recubrimiento. La temperatura exacta a la que se obtienen los recubrimientos más pesados varía con el material formador de recubrimiento utilizado; y, evidentemente, se deben evitar temperaturas que hagan inestable a la composición de recubrimiento.

20

25

El tiempo de contacto entre la superficie metálica y la composición de recubrimiento es preferiblemente de 30 a 600

403825



segundos. Mientras que los pesos del recubrimiento aumentan según aumenta el tiempo de contacto, los pesos máximos del recubrimiento se logran usualmente en el espacio de alrededor de 10 minutos, de manera que tiempos de contacto más largos no producen recubrimientos correspondientemente más pesados. Se deberá comprobar que el tiempo necesitado para alcanzar el máximo peso del recubrimiento depende también en cierto grado del material formador de recubrimiento que se utiliza, de manera que en cualquier caso particular se deben efectuar ensayos preliminares con el fin de averiguar el tiempo de contacto óptimo para este sistema particular. En general, en interés de obtener economía, el tiempo de contacto particularmente preferido es de 1 a 3 minutos.

Una vez se ha averiguado la variación del peso del recubrimiento con el tiempo de contacto, la variación del tiempo de contacto proporciona un control conveniente para asegurar cualquier peso deseado del recubrimiento. Esta es una de las grandes ventajas del procedimiento del presente invento con relación a los procedimientos de la técnica anterior, ya que, tal como se ha mencionado arriba, en estos procedimientos el peso del recubrimiento no varía de modo sustancial con el tiempo de recubrimiento y, por lo tanto, es muchísimo más difícil el control del peso del recubrimiento.

Se prefiere mantener un movimiento relativo entre la composición de recubrimiento y la superficie metálica que está siendo recubierta. En el caso del recubrimiento por inmersión, esto se puede lograr agitando la composición con un mezclador o

403825



5 moviendo la superficie a través de la composición. Manteniendo movimiento relativo entre la superficie y la composición, se obtienen recubrimientos más pesados y más gruesos. Por ejemplo, en un experimento el recubrimiento obtenido cuando una superficie metálica era movida a través de la composición de recubrimiento pesaba casi diez veces más que un recubrimiento formado sobre una superficie que simplemente había sido sumergida en la composición sin movimiento relativo entre los dos.

10 Se pueden tratar una amplia variedad de superficies metálicas por medio del procedimiento del presente invento, pero las superficies metálicas preferidas son superficies de metal ferroso y superficies de zinc (estas últimas pueden ser o bien simples superficies de zinc o bien superficies de metal ferroso recubiertas con zinc). El presente invento es aplicable también a superficies metálicas que tienen sobre ellas un previo recubrimiento de conversión química o electroquímica o un recubrimiento no secante similar. Dichos previos recubrimientos pueden ser de tipos cristalinos o amorfos, y pueden ser, por ejemplo, recubrimientos de fosfato, cromato, oxalato o de óxido .  
15 (anodizado o convertido químicamente).  
20

Desde luego, una de las grandes ventajas del procedimiento del presente invento consiste en que los recubrimientos son depositados sin utilización de electricidad, la cual se utiliza en procedimientos de recubrimiento electrolítico o deposición electrolítica para pintar metales. La superficie metálica recubierta por el procedimiento del presente invento puede ganar cargas eléctricas como resultado de ser puesta en contacto con  
25

403825



la composición de recubrimiento, pero no es necesario ningún manantial externo de electricidad, y por lo tanto se evitan completamente las complicaciones de proporcionar los manantiales de energía, conductores y contactos necesarios en procedimientos de recubrimiento electrolítico.

Después de recubrir la superficie metálica poniéndola en contacto con la composición de recubrimiento ácida acuosa, pero antes del enjuagado posterior con cromato, se prefiere que el recubrimiento sea enjuagado con agua con el fin de eliminar material suelto que pueda haberse escurrido desde la composición de recubrimiento.

Después de que el recubrimiento ha sido depositado y ha sido sometido a un enjuagado posterior con cromato por medio del procedimiento de dos etapas del presente invento, deseablemente deberá ser secado de modo que se permita que el agua se evapore desde él, y si el recubrimiento es una resina polímera, es muy deseable que ésta sea fusionada para hacer el recubrimiento completamente continuo, y mejorar de este modo su resistencia a la corrosión y su adherencia a la superficie metálica.

Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la operación de secado dependen naturalmente de la resina específica que se emplea. Las características de fusión de diversos tipos de resinas son bien conocidos y las mejores condiciones de secado para cualquier resina específica se pueden seleccionar sobre la base de los conocimientos generales comunes. Algunas resinas no requieren temperaturas elevadas para la fusión, y para estas resinas se puede utilizar secado al aire a la temperatura ambien-

403825



1 872

te, aunque incluso con estas resinas el secado puede ser acelerado disponiendo la superficie recubierta en un ambiente calentado. No obstante, la mayor parte de los recubrimientos de resina requieren etapas de secado en caliente, o de secado en estufa, con el fin de fusionar la resina y asegurar la obtención de la óptima resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se prefiere de modo general que el secado se efectúe sometiendo la superficie recubierta a un ambiente calentado, preferiblemente mediante secado en horno o mediante secado en estufa.

10 El procedimiento de secado/fusión se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura por encima de 110°C, del modo más deseable de 120 a 150°C. Por ejemplo, recubrimientos formados a partir de un látex de polietileno son fusionados deseablemente a una temperatura de desde 110°C a 140°C, mientras que recubrimientos de politetrafluoretileno requieren temperaturas aprecia-  
15 blemente más elevadas. Dado que los materiales resinosos son orgánicos, se degradarán desde luego si se emplean temperaturas de secado extremadamente elevadas, y evidentemente deben evitarse tales temperaturas. Sin embargo, se puede obtener con facilidad un secado apropiado y una fusión adecuada del recubrimiento sin  
20 degradación mediante trabajo dentro de los márgenes de temperatura que arriba se mencionan.

El tiempo de secado depende naturalmente de la temperatura de secado - cuanto más elevada es la temperatura, más corto es el tiempo. Sin embargo, como guía general se puede decir  
25 que el tiempo de secado se encuentra preferiblemente dentro del margen de desde 30 segundos hasta 900 segundos.



Los recubrimientos formados sobre superficies metálicas recubiertas por el procedimiento de este invento resultan tener una capa inorgánica emparedada entre la superficie metálica y una capa orgánica exterior sobre la parte superior de la capa inorgánica. La capa orgánica consiste en el material formador de recubrimiento que se utiliza en la composición de recubrimiento, pero es bastante incierta la naturaleza de la capa inorgánica. Cuando la superficie metálica recubierta es de metal ferroso, ciertas observaciones indican que la capa inorgánica está compuesta por un óxido metálico, a saber óxido de hierro. Sin embargo, cualquiera que sea la naturaleza de la capa inorgánica, el procedimiento del presente invento aplica sobre la superficie metálica un recubrimiento que consiste en una capa inorgánica interior y una capa orgánica exterior, y la resistencia a la corrosión y la adherencia de este doble recubrimiento son muy superiores a las de recubrimientos producidos con los métodos anteriores, incluso comparadas con los recubrimientos orgánicos/inorgánicos aplicados por deposición química anteriores. Además de ello, el procedimiento del presente invento reúne todas las otras ventajas del procedimiento de recubrimiento con materiales orgánicos/inorgánicos por deposición química, es decir, la facilidad de controlar el peso del recubrimiento, la conveniencia y el bajo costo de un procedimiento de recubrimiento de una única etapa, y la uniformidad del recubrimiento incluso sobre los bordes, etc.

Naturalmente, este invento se extiende a un artículo que posee una superficie metálica que tiene sobre ella un recubrimiento producido por el procedimiento del presente invento.

Con el fin de que el presente invento pueda ser comprendi

403825



do con mayor facilidad, se dan ahora los siguientes Ejemplos, aunque sólo a título ilustrativo, con el fin de mostrar detalles de reactivos particularmente preferidos y condiciones y técnicas particularmente preferidas que se utilizan en el procedimiento del invento. En la mayor parte de los casos, se dan Ejemplos Testigo con fines de comparación.

EJEMPLOS 1 a 6: EFECTO DE CONCENTRACION DE CROMO SOBRE EL ASPECTO Y LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL RECUBRIMIENTO.

Paneles de acero laminados en frío, de 100 mm x 300 mm, fueron limpiados con un agente limpiador alcalino, fueron enjuagados con agua y sumergidos durante 5 minutos en una composición de recubrimiento acuosa que contenía 100 g/l de copolímero de estireno-butadieno (látex de Pliolite 491 vendido por Goodyear Tire and Rubber Co.), 2,1 g/l de fluoruro de hidrógeno, 2,3 g/l de peróxido de hidrógeno y 5 g/l de pigmento de negro de humo. Los recubrimientos de resina formados sobre los paneles eran adherentes y tenían un espesor de alrededor de 0,025 mm. Los recubrimientos fueron primero enjuagados por debajo de aguas corriente circulante y luego, excepto en el Ejemplo Testigo, fueron enjuagados ulteriormente con una solución acuosa de enjuagado posterior que contenía cromo.

Las soluciones de enjuagado que contenían cromo fueron preparadas haciendo reaccionar una cantidad apropiada de formaldehído a una temperatura elevada con un concentrado acuoso que contenía cromo hexavalente para dar la deseada proporción de cro

403825



mo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) a cromo reducido, y luego diluyendo el  
concentrado acuoso con agua para dar la solución de enjuagado  
diluída. Los concentrados en las cuales la proporción de cromo  
hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) a cromo reducido era de 1:1, contenían tam-  
bién 3% en peso de ácido fosfórico al 75% en peso con el fin  
de evitar la gelificación del concentrado.

Cada una de las soluciones de enjuagado diluídas te-  
nía una proporción molar de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) a cromo  
reducido de 1:1, pero el contenido total de cromo de las solu-  
ciones de enjuagado fue hecho variar. Los paneles recubiertos  
con resina fueron sumergidos en las soluciones de enjuagado a  
una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  durante 30 segundos. Los paneles recu-  
biertos con resina fueron colocados luego en un horno a una tem-  
peratura de  $220^{\circ}\text{C}$  y fueron secados en éste durante 10 minutos.  
Después de ser retirados del horno, se observaron los aspectos  
de los recubrimientos de resina y los paneles fueron sometidos a  
un ensayo de pulverización salina durante 144 horas (norma ASTM  
B-117/-61) con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión  
de los recubrimientos. Los resultados de los ensayos de pulve-  
rización salina están indicados por la distancia del fallo del  
recubrimiento medida a partir de la porción rayada; cuando el  
fallo no era uniforme, se dan las distancias de fallo máximas  
y mínimas.

Los resultados están mostrados en la Tabla I siguien-  
te.

403825



TABLA I

Ejemplo N°	Concentración total de cromo g/l	Fallo por rayado, mm	Aspecto del recubrimiento
1 (testigo)	No enjuagado	8-4	Brillante, texturizado
2	0,52	4,75-4	Muy ligeramente deslustrado
3	1,09	3	Ligeramente deslustrado
4	2,18	2,375-0	Más deslustrado que en el Ejemplo 3
5	4,37	0	Más deslustrado que en el Ejemplo 4
6	8,84	0	Más deslustrado que en el Ejemplo 5

Estos resultados muestran la mejora en la resistencia a la corrosión que se obtiene utilizando un enjuagado posterior con cromato y el deslustrado progresivo del recubrimiento según aumenta la concentración de la solución de enjuagado.

EJEMPLOS 7 A 11: EFECTO DEL TIEMPO DE ENJUAGADO SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION Y EL ASPECTO DEL RECUBRIMIENTO.

Paneles de acero laminados en frío, de 100 mm x 300 mm, fueron recubiertos exactamente como en los Ejemplos 1 a 6 y fueron enjuagados con agua corriente circulante. Luego fueron enjuagados adicionalmente durante períodos diversos con la solución de enjuagado de cromato utilizada en el Ejemplo 2 anterior,

403825



que contenía 0,52 g/l de cromo y en que la proporción de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) a cromo reducido era de 1,0. La solución de enjuagado se utilizó a la temperatura ambiente, aproximadamente 20°C. Después de ser retirados de la solución de enjuagado, los paneles fueron secados en estufa de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6. Se observaron los aspectos de los recubrimientos secados en estufa y los paneles recubiertos fueron sometidos a un ensayo de pulverización salina durante 144 horas, igual que en los Ejemplos 1 a 6. Los resultados están mostrados en la Tabla II siguiente.

TABLA II

Ejemplo Nº	Tiempo de inmersión	Fallo por rayado, mm	Aspecto del recubrimiento
7 (testigo)	No enjuagado	4	Brillante, texturizado
8	15 segundos	4	Muy ligeramente deslustrado
9	30 segundos	3	Ligeramente deslustrado
10	1 minuto	1,5	Muy deslustrado
11	3 minutos	0	Muy deslustrado

Estos resultados muestran que cuanto más largo es el tiempo de inmersión de los paneles recubiertos en la solución de enjuagado de cromato, tanto mejor es la resistencia a la corrosión y más deslustrado es el aspecto del recubrimiento.

EJEMPLOS 12 a 16: EFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA SOLUCION DE ENJUAGADO DE CROMATO SOBRE EL ASPECTO Y LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL RECUBRIMIENTO.

403825



5 El procedimiento del invento se llevó a cabo exactamente de la misma manera que los Ejemplos 7 a 11 anteriores, excepto que el tiempo de enjuagado de cromato fue mantenido constante en 30 segundos y se hizo variar la temperatura de la solución de enjuagado. Luego los paneles fueron secados en estufa y se anotó su aspecto, y éstos fueron sometidos a un ensayo similar de pulverización salina durante 144 horas.

Los resultados están mostrados en la Tabla III siguiente.

10

TABLA III

Ejemplo Nº	Temperatura de la solución de enjuagado °C	Fallo por rayado, mm	Aspecto del recubrimiento
12 (testigo)	No enjuagado	6,5 - 4	Brillante
13	38,2	4,75 - 0,75	Deslustrado
14	51,6	3 - 1,5	"
15	65,6	2,375 - 0	"
16	79,4	0,75 - 0	"

15

20

Estos resultados muestran que el hecho de aumentar la temperatura de la solución de enjuagado hace aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Además de ello, el aspecto deslustrado de los recubrimientos se hace más pronunciado según es aumentada la temperatura de la solución de enjuagado.

403825



EJEMPLOS 17 a 21: EFECTO DE LA PROPORCION DE CROMO HEXAVALENTE:  
CROMO REDUCIDO SOBRE LA RESISTENCIA A LA CO-  
RROSION Y EL ASPECTO DEL RECUBRIMIENTO.

5 Estos Ejemplos se llevaron a cabo exactamente de la  
misma manera que los Ejemplos 1 a 6, excepto que las solucio-  
nes de enjuagado estaban a la temperatura ambiente y que se hi-  
cieron variar la proporción de cromo hexavalente a cromo reduci-  
do y el contenido de cromo total. Sólo las soluciones de enjua-  
gado que tenían proporciones de cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) a cro-  
mo reducido de 1:1 y 0,8:1 contenían el estabilizador de ácido  
10 fosfórico; el resto de ellos no contenía estabilizador. Des-  
pués del enjuagado, el aspecto y la resistencia a la corrosión  
de los recubrimientos fueron ensayados de la misma manera que  
en los Ejemplos anteriores, excepto que se utilizó un ensayo de  
15 pulverización salina durante 100 horas.

Los resultados están mostrados en la Tabla IV siguien-  
te:

TABLA IV

20	Ejemplo Nº	Proporción de cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) cromo reducido	Concentración total de cromo g/l	Fallo por rayado, mm
	17	16,00	2,06	0,375 - 0
	18	2,42	3,49	0
	19	1,00	2,06	0
25	20	0,80	2,06	0
	21	sólo $Cr^{6+}$	2,06	0

403825



Estos resultados muestran que la proporción de cromo hexavalente a cromo reducido puede variar dentro de un amplio margen sin afectar desfavorablemente a la resistencia a la corrosión del recubrimiento. En lo que se refiere al aspecto de los recubrimientos, excepto el panel del Ejemplo 19, que era de aspecto muy deslustrado, todos los recubrimientos permanecieron brillantes.

EJEMPLOS 22 a 27: EFECTO DEL pH DE LA SOLUCION DE ENJUAGADO DE CROMATO SOBRE EL ASPECTO Y LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL RECUBRIMIENTO.

Estos Ejemplos se llevaron a cabo de la misma manera que los Ejemplos 1 a 6 utilizando una solución de enjuagado de cromato con una concentración total de cromo de 3,6 g/l y la proporción de cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) a cromo reducido de 16. El pH de la solución de enjuagado fue hecho variar por medio de la adición de solución al 40% en peso de hidróxido de sodio. Los paneles recubiertos fueron sumergidos en la solución de enjuagado durante 30 segundos a la temperatura ambiente. Después de secar en estufa de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6, se anotaron los aspectos de los recubrimientos y luego los paneles fueron sometidos a un ensayo de pulverización salina durante 100 horas.

Los resultados están mostrados en la Tabla V siguiente.

403825



TABLA V

Ejemplo Nº	pH de la solución de enjuagado	Fallo por rayado, mm.	Aspecto del recubrimiento
22 (testigo)	No enjuagado	3	Brillante
23	1,25	0	Deslustrado
24	3,30	6,5 - 4	Ligero brillo
25	4,96	>25	" "
26	8,00	6,5	" "
27	11,00	8	" "

Estos resultados muestran que el pH de la solución de enjuagado de cromato es preferiblemente no mayor de 3,30.

EJEMPLO 28: UTILIZACION DE UNA SOLUCION DE ENJUAGADO DE CROMATO SOBRE UN RECUBRIMIENTO DE RESINA ACRILICA.

Un panel de acero fue sumergido en una composición de recubrimiento acuosa que contenía 50 g/l de resina acrílica (látex Catalin A-1316), 2 g/l de fluoruro, y 1,5 g/l de peróxido de hidrógeno durante 3 minutos, y luego fue enjuagado durante 30 segundos a 54,4°C con una solución acuosa que contenía 0,5 g/l de cromo hexavalente y 0,5 g/l de cromo reducido (ambos calculados como  $\text{CrO}_3$ ). Después del enjuagado, el panel recubierto fue secado en estufa para una fusión completa del recubrimiento. La resistencia a la corrosión del recubrimiento fue comparada con un recubrimiento no tratado, utilizando el ensayo de pulverización salina usado en los Ejemplos 1 a 6.

403825

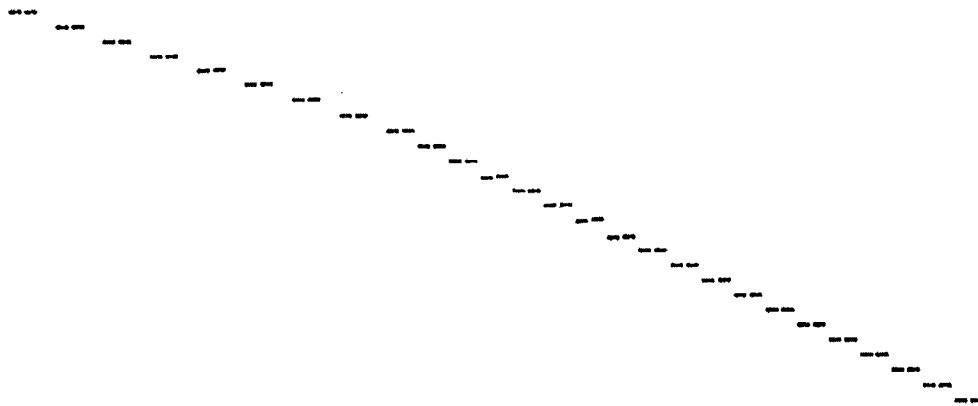


La resistencia a la corrosión del panel enjuagado con cromato era marcadamente superior a la del panel no enjuagado.

EJEMPLO 29: UTILIZACION DE UNA SOLUCION DE ENJUAGADO DE CROMATO QUE CONTENIA POLI(ACIDOS ACRILICOS).

5                   Un panel de acero fue tratado de la misma manera que se indica en el Ejemplo 28, excepto que la composición de enjuagado utilizada contenía poli(ácidos acrílicos) además de cromo hexavalente y cromo reducido. La composición de enjuagado contenía 10 g/l de  $\text{Cr}^{6+}$ , una cantidad similar de cromo reducido (ambos calculados como  $\text{CrO}_3$ ) y 4,1 g/l de poli(ácidos acrílicos) (añadidos en forma de Acrysol A-1, una solución de poli(ácidos acrílicos) solubles en agua).

10                   La comparación del panel enjuagado con cromato con un panel no enjuagado, utilizando el mismo ensayo de pulverización salina que en el Ejemplo 28, mostró que la resistencia a la corrosión del panel enjuagado con cromato era marcadamente superior a la del panel no enjuagado, aunque ligeramente inferior a la del panel utilizado en el Ejemplo 28.





----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para aplicar un recubrimiento de un material formador de película sobre la superficie de un metal susceptible de ser corroído por ácido, caracteriza- do porque la superficie metálica es puesta en contacto con una composición formadora de recubrimiento que comprende un mate- rial formador de película en una fase acuosa que contiene un ácido corrosivo de metal y un agente oxidante, y el recubri- miento así depositado sobre la superficie metálica es después de esto enjuagado con una solución de enjuagado posterior que contiene cromo hexavalente.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte- rizado porque la solución que contiene cromo hexavalente es una en la que el cromo hexavalente ha sido reducido parcial- mente.

15 3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cromo hexavalente ha sido parcialmente reducido con formaldehído.

20 4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque ha sido reducido al menos 5% del cromo hexavalente.

25 5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque no se ha reducido más del 60% del cromo hexavalente.





5 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución reducida que contiene cromo es preparada reduciendo parcialmente un concentrado acuoso que, antes de la reducción, contiene de 50 a 800 g/litro de cromo hexavalente (calculado como  $\text{CrO}_3$ ).

10 7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con el fin de evitar la gelificación de la solución de enjuagado, ésta contiene ácido fosfórico.

15 8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de enjuagado contiene al menos 0,05 ml de solución de ácido fosfórico al 75% por cada gramo de cromo total (tanto en estado hexavalente como también reducido).

20 9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la preparación de la solución de enjuagado se lleva a cabo añadiendo formaldehído acuoso a ácido crómico.

25 10.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la solución durante la reducción no se permite que supere los 82,2°C.

30 11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cromo hexavalente es añadido a la solución de enjuagado en la forma de trióxido de cromo y/o de un cromato soluble en agua y/o de una sal de dicromato.

35 12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de cromo hexavalente es aña-





dida a la solución de enjuagado en la forma de dicromato sódico y/o dicromato potásico y/o cromato sódico y/o cromato potásico y/o cromato lítico.

5 13.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración total de cromo en la solución de enjuagado no es menor que 0,1 g/litro.

14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración total de cromo en la solución de enjuagado no es menor que 0,25 g/litro.

10 15.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de enjuagado contiene suficiente cantidad de cromo para reducir el brillo del recubrimiento.

15 16.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con el fin de opacificar o deslustrar un recubrimiento brillante, la concentración total de cromo en la solución de enjuagado es al menos de 4 g/litro.

17.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de enjuagado no contiene más de 10 g/litro de cromo en total.

20 18.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de cromo hexavalente a cromo reducido se encuentra dentro del margen de 0,6 : 1 a 20: 1.

25 19.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de enjuagado contiene un poli(ácido acrílico) soluble en agua y/o dispersable en agua.

20.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de poli(ácido acrílico) se





encuentra dentro del margen de 2,5 g/litro a 50 g/litro.

21.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH de la solución de enjuagado es menor de 3,3.

5                   22.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de enjuagado es aplicada a la superficie recubierta por medio de pulverización, o sumergiendo la superficie recubierta en la solución de enjuagado.

10                   23.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la superficie recubierta y la solución de enjuagado es de 10 a 1800 segundos.

24.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la solución de enjuagado es de 16°C a 175°C/F.

15                   25.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material formador de película es un polímero.

20                   26.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material formador de película es una resina sintética.

27.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina sintética es un polietileno y/o una resina poliacrítica y/o un copolímero de estireno-butadieno.

25                   28.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material formador de película está presente en la composición de recubrimiento en una forma emulsificada y/o dispersada.



403825



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

5

30.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento tiene un pH dentro del margen de 1,6 a 3,8.

10

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

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

15

33.- 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.

20

34.- 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.

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

25

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

37.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores



403825



caracterizado porque el dicromato es añadido a la composición de recubrimiento en la forma de una sal de dicromato.

5 38.- 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.

10 39.- 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 de una solución acuosa de dicromato potásico y acetato cálcico.

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

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

20 42.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente oxidante es dicromato, presente en una cantidad de desde 1 a 2 g/litro.

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

25 44.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene ión fluoruro.



403825



- 45.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ión fluoruro es añadido en forma de ácido fluorhídrico.
- 5 46.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de ión fluoruro en la composición de recubrimiento está dentro del margen de desde 0,4 a 5 g/litro (calculado como  $F^-$ ).
- 10 47.- 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.
- 15 48.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene también un agente coalescente para acrecentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.
- 20 49.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente coalescente es hexilenglicol y/o dietilenglicolmonoetiletermonoacetato y/o dietilenglicolmonobutiletermonoacetato y/o etilenglicolmonobutiletermonoacetato.
- 25 50.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente coalescente es etilenglicolmonobutiléter.
- 51.- 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.
- 52.- 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 en el manantial del material formador de película.

5

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

10

54.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente humectante es un agente humectante no iónico o aniónico.

15

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

20

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

25

57.- 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 quinacridona.

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





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

5

60.- 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.

10

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

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

15

63.- 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 bien una superficie de metal ferroso recubierta con zinc.

20

64.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie metálica tratada es una que tiene sobre ella un previo recubrimiento no secante.

25

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

66.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,





caracterizado porque después de recubrir la superficie metálica poniéndola en contacto con la composición de recubrimiento, pero antes del enjuagado posterior con cromato, el recubrimiento de enjuagado con agua para eliminar material suelto que se pueda haber escurrido de la composición de recubrimiento.

5

67.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de que el recubrimiento ha sido depositado y se le ha sometido a un enjuagado posterior con cromato, éste es secado con el fin de permitir que se evapore agua desde él.

10

68.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina sintética es fusionada después del enjuagado con cromato para hacer completamente continuo al recubrimiento.

15

69.- 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.

20

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

25

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

72.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento es un recubrimiento de polietileno y es fusionado a una temperatura de desde 110 a



403825



140°C.

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

5

74.- PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO DE UN MATERIAL FORMADOR DE PELICULA SOBRE LA SUPERFICIE DE UN METAL SUSCEPTIBLE DE SER CORROIDO POR ACIDO.

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

10

Madrid, 14 JUN. 1972  
*Juand*

