

MILISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 448.314	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 28-5-1976	

P.- 63.054  
ACO 1670 Sn

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 75/06 412	30-5-75	Holanda

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B05D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE APLICAR UN RECUBRIMIENTO DE MATERIAL FORMADOR DE PELICULA A UN METAL ATACABLE QUIMICAMENTE POR ACIDOS"

(71) SOLICITANTE (S)

AKZO N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

(72) INVENTOR (ES)

Jan Kunnen y Abraham Christiaan Van Der Schee

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1           Esta invención se refiere a un procedimiento para  
aplicar un recubrimiento de material formador de película a  
un metal atacable químicamente por ácidos, poniendo en con-  
tacto la superficie metálica con una dispersión acuosa del  
5 material formador de película, que contiene un ácido que  
ataca químicamente a los metales, y secando después el recu-  
brimiento.

Se conoce un procedimiento del tipo anteriormente  
indicado desde, por ejemplo, la Memoria descriptiva de la  
10 Patente Británica Nº 1 099 461. En este procedimiento se em-  
plea una dispersión ácida de un polímero formador de pelícu-  
la, que ataca al metal y genera iones metálicos que hacen  
inestable a la dispersión del polímero y causan la coagula-  
ción del polímero formador de película sobre la superficie  
15 del metal. La inestabilización considerada presupone, natu-  
ralmente, el empleo de una dispersión de polímero aniónica,  
porque las partículas de polímero cargadas negativamente  
pueden coagularse por los iones de metal positivos formados  
in situ.

20           En la Memoria descriptiva de la Patente Británica  
Nº 1 241 991 se propone también añadir un oxidante despola-  
rizador a una dispersión aniónica de polímero, para obtener  
un recubrimiento con mejores propiedades.

25           Según la Memoria descriptiva de la Patente Belga  
Nº 792 737, el ión metálico coagulante que se acumula gra-  
dualmente en el baño puede eliminarse de una dispersión de  
polímero aniónica y/o no iónica con ayuda de un cambiador  
de cationes. Es cierto que al coagular la dispersión de po-  
límero se obtiene una superficie desigual. Pero esto puede  
30 contrarrestarse añadiendo una pequeña cantidad de un agente

1 emulsionante catiónico o anfótero a la dispersión de políme  
ro aniónica y/o no iónica. En dicha Memoria descriptiva se  
indica también que el espesor del recubrimiento del políme-  
ro formador de película disminuye al aumentar la cantidad  
5 de tal agente emulsionante cargado positivamente, y no se  
añade a la dispersión de polímero más de 0,5 g/l del agente  
emulsionante catiónico o anfótero. Otra desventaja de los  
procedimientos conocidos es que el recubrimiento tiene una  
baja resistencia a la humedad. Además, el ácido y los com-  
10 puestos tensioactivos atacan al sustrato metálico de modo  
bastante fuerte, con el resultado de que el baño de disper-  
sión de polímero se contamina de modo más bien rápido.

La presente invención tiene por objeto proporcio-  
nar una composición de recubrimiento con la que se evitan  
15 las desventajas antes citadas. Ha de resaltarse que en el  
procedimiento según la presente invención, el recubrimiento  
de material formador de película se aplica a la superficie  
de metal sin usar el equipo eléctrico requerido en el proce-  
dimiento de deposición electrolítica.

20 El procedimiento según la invención se caracteri-  
za porque el material formador de película se dispersa ca-  
tiónicamente y la dispersión catiónica contiene el radical  
de ácido carboxílico derivado del ácido acrílico y/o el áci-  
do metacrílico, o un oligómero de los mismos.

25 Es sorprendente que sean las dispersiones catióni-  
cas las que produzcan resultados excelentes, porque es sabi-  
do que los agentes emulsionantes catiónicos reducen fuerte-  
mente la capacidad de ataque químico de los metales por áci-  
dos. Sería de esperar, por lo tanto, que el metal fuera ata-  
30 cado insuficientemente y se generasen demasiados pocos io-

1 nes, lo que daría como resultado el que la dispersión de po-  
lím<sup>er</sup>o se hiciera poco inestable y no se formase ningún re-  
cubrimiento. Además, los expertos en la técnica advertirán  
que los iones metálicos positivos formados in situ no ines-  
5 tabilizarán las partículas positivas de polím<sup>er</sup>o.

Por el procedimiento según la invención puede pro-  
porcionarse un recubrimiento del material formador de pelí-  
cula a cualquier clase de metales o aleaciones metálicas.  
Son sustratos adecuados el acero, hierro y zinc, que pueden  
10 estar o no galvanizados o fosfatados, o provistos o no de  
una capa de cromato, oxalato o un óxido. Otros metales ade-  
cuados son, por ejemplo, el cobre, plomo, cadmio y magnesio,  
y las aleaciones tales como latón. Como sustrato metálico se  
prefiere usar acero.

15 Aunque en el procedimiento de la invención el ma-  
terial formador de película que ha de aplicarse a un sustra-  
to metálico puede seleccionarse entre dispersiones muy dife-  
rentes tales como las de ceras, aceites y grasas, se prefie-  
re usar una dispersión de resina y/o una dispersión de polí-  
20 m<sup>er</sup>o. Como ejemplos de dispersiones polímeras catiónicas  
adecuadas pueden citarse las dispersiones obtenidas por poli-  
merización en emulsión de monómeros tales como los ésteres  
vinílicos de ácidos grasos con 1-18 átomos de carbono, tales  
como el acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de  
25 vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo; los ácidos  
etilénicamente insaturados tales como el ácido acrílico, áci-  
do metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico y ácido fu-  
márico o ácido mesacónico, ácido citracónico, anhídrido ma-  
leico, o los ésteres de tales ácidos con alcoholes, glicoles  
30 o epóxidos de 1-18 átomos de carbono, tales como el acrilato

1 de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, meta-  
crilato de glicidilo, acrilato de isopropilo, los diversos  
acrilatos de butilo o metacrilatos de butilo, metacrilato  
de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y acrilato de 2-etil  
5 hexilo, o mezclas de los compuestos citados, Son otros monó-  
meros adecuados, por ejemplo: el acrilonitrilo, metacriloni-  
trilo, acrilamida, metacrilamida, estireno, 1,3-butadieno,  
viniltolueno, divinilbenceno, metacrilato de terc-butilami-  
noetilo, acrilatos o metacrilatos de hidroxialcoholo, y los  
10 compuestos tales como el metacrilato de 2-hidroxipropilo-  
-cloruro de trimetilamonio y el metacrilato de etilo-sulfa-  
to de trimetilamonio y metilo. Como dispersión de polímero  
también puede usarse la dispersión formada dispersando en  
agua un polímero formador de película preparado previamente,  
15 usando un agente emulsionante catiónico. En general, la dis-  
persión de polímero tiene un contenido de sólidos en el in-  
tervalo de 10 a 70%, y preferiblemente en el intervalo de  
20 a 50%.

20 Para obtener una dispersión catiónica puede usar-  
se cualquier compuesto tensioactivo catiónico o anfótero.  
Como ejemplos de compuestos catiónicos adecuados pueden ci-  
tarse las alcoholmonoaminas primarias, tales como la amina  
de ácido graso de tall, las alcohol-monoaminas terciarias,  
tales como la dimetil-estearil-amina; las N-alcohol-diami-  
25 nas tales como la propilendiamina de ácido graso de tall;  
las N-alcohol-triaminas tales como la dipropilentriamina de  
ácido graso de tall; las N-alcohol-poliaminas tales como la  
polipropilen-poliamina de ácido graso de tall; las alcohol-  
-monoaminas primarias etoxiladas, tales como la amina de á-  
30 cido graso de tall etoxilada o la estearilmonoamina etoxila

1 da; las alcohildiaminas etoxiladas, tales como la propilen-  
diamina de ácido graso de tall etoxilada; las alcohol-ami-  
das etoxiladas tales como la N-alcohol-amida etoxilada; las  
5 sales de amonio cuaternario, tales como el cloruro de trime-  
til-estearil-amonio, el cloruro de dimetil-dicoco-amonio y  
el fosfato diácido de estearilamidopropildimetil-beta-hidro-  
rietil-amonio, y los compuestos tales como la alcoholimida-  
zolina y el aminoacetato de ácido graso de tall; como ejem-  
plos de compuestos tensioactivos anfóteros pueden citarse  
10 el ácido graso de tall, el ácido propilendiaminopropiónico  
y el ácido N-coco-beta-aminobutírico. Naturalmente, puede  
usarse un agente emulsionante anfótero como tal, porque en  
la dispersión de polímero ácida actúa como agente emulsio-  
nante catiónico. También pueden usarse mezclas de compues-  
15 tos tensioactivos. El sistema emulsionante se emplea usual-  
mente en una cantidad de 0,1 a 15%, y preferiblemente en  
una cantidad de 0,2 a 4% en peso, basado en el polímero for-  
mador de película. Sin embargo, en el caso de un polímero  
autoemulsionante no es necesario añadir un agente emulsionan-  
te.

20

Además del radical de ácido carboxílico derivado  
del ácido acrílico y/o el ácido metacrílico o un oligómero  
del mismo que tiene que estar contenido en la dispersión ca-  
tiónica según la invención, pueden emplearse otros radica-  
25 les ácidos, por ejemplo los derivados de ácido glicólico,  
ácido oxálico, ácido mandélico, ácido propanoico, ácido eto-  
xiacético, ácido maleico, ácido itacónico, ácido málico, áci-  
do tatrónico, ácido glutárico, ácido ciclobutanodicarboxíli-  
co, ácido tricarbálico, ácido cítrico, ácido succínico y/o  
30 ácido malónico. Otros radicales ácidos, tales como los deri-

1 vados de ácidos minerales o de ácidos tales como el ácido  
acético, ácido monocloroacético y ácido tricloroacético,  
pueden estar presentes también, si se desea, o añadirse a  
la dispersión en pequeñas proporciones, siempre que no in-  
5 terfieran de modo importante en la formación del recubri-  
miento sobre el sustrato. El radical ácido puede añadirse  
a la dispersión de polímero, o estar presente en ella, en  
forma de sal, por ejemplo de sal de metal alcalino y/o en  
forma de ácido. Usualmente, el radical de ácido carboxílico  
10 puede añadirse como ácido y en tal cantidad que el pH de la  
dispersión tenga un valor inferior a aproximadamente 6, y  
preferiblemente entre 1/2 y 4. La superficie de metal puede  
ponerse en contacto con la dispersión acuosa ácida del po-  
límero formador de película de cualquier modo adecuado, por  
15 ejemplo por aplicación con rodillo, pulverización, con bro-  
cha, por rociado o por vertido. Por regla general, el con-  
tacto se efectúa por inmersión.

El tiempo durante el que la superficie de metal  
está en contacto con la dispersión de polímero ácida puede  
20 variar entre amplios límites, por ejemplo entre 2 segundos  
y 15 minutos. Entre límites amplios, la temperatura de la  
dispersión de polímero tiene poca influencia en el espesor  
del recubrimiento de polímero. En general, la temperatura  
puede estar entre el punto de solidificación y el punto de  
25 ebullición de la dispersión, por ejemplo entre 1°C y 95°C,  
y preferiblemente entre 5° y 40°C.

La dispersión acuosa del polímero formador de pe-  
lícula puede contener los aditivos usuales y adecuados, por  
ejemplo pigmentos, cargas, agentes antiespumantes, agentes  
dispersantes, espesantes, inhibidores de corrosión, reblande  
30

1 cedores, codisolventes, agentes de coalescencia, secativos  
tales como naftenatos metálicos, y ceras. Además, la disper  
sión acuosa de polímero puede contener disolventes orgáni-  
cos, por ejemplo tolueno o xileno. La dispersión de políme-  
5 ro puede contener también otros compuestos polímeros, por  
ejemplo resinas o polímeros solubles en agua, resinas amíni-  
cas, tales como resinas de urea-formaldehído y resinas de  
melaminaformaldehído; resinas de fenol-formaldehído, polivi-  
nilpirrolidona y poli(vinil-metil-éter).

10 Una vez aplicado el recubrimiento a la superficie  
del metal, se seca del modo usual y con mucha frecuencia se  
somete a la acción de la estufa, por ejemplo a temperaturas  
entre 70° y 300°C, durante 2 a 60 minutos.

#### Ejemplo I

15 En un reactor provisto de un agitador, un termóme-  
tro, una entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo y  
un embudo, se cargaron 700 gramos de agua desmineralizada,  
6 gramos de monoamina primaria etoxilada con 2 grupos de óxi-  
do de etileno (disponible con la marca de fábrica de Etho-  
20 meen T 12) derivada de ácido graso de tall, alrededor de 1  
gramo de ácido acrílico para neutralizar el compuesto ten-  
sioactivo, 3,4 gramos de una disolución acuosa al 30% en pe-  
so de peróxido de hidrógeno, y 0,6 gramos de una disolución  
acuosa al 1% en peso de nitrato cúprico.

25 De 300 gramos de una mezcla de monómeros, que cons-  
taba de 130 gramos de estireno y 155 gramos de acrilato de  
butilo y 15 gramos de ácido acrílico, se añadieron primero  
90 gramos. Después, el aire presente en el reactor se susti-  
tuyó por nitrógeno, y el contenido del reactor se emulsionó  
30 por agitación. Después, la mezcla de reacción se calentó a

1 90°C y los restantes 210 gramos de la mezcla de monómeros  
se añadieron al reactor durante un período de 2 horas, tras  
el cual la temperatura se mantuvo a 90°C durante dos horas.  
La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de  
5 26,7% y un valor de pH de 2,6.

Un panel de ensayo de acero, limpiado del modo  
usual, se sumergió en la dispersión obtenida como se ha des-  
crito antes, durante 1 minuto. Una vez enjuagado el panel  
de ensayo con agua desmineralizada y después de un estufado  
10 durante 20 minutos a 180°C, se encontró que estaba cubierto  
con un recubrimiento adecuadamente adherente de un espesor  
de 30 micras.

#### Ejemplo II

Se repitió el Ejemplo I, excepto que, como com-  
15 puesto tensioactivo catiónico se añadieron N-propilendiami-  
na de ácido graso de tall (obtenible con la marca de fábrica  
de Duomeen T), y una mezcla de monómeros compuesta de  
105 gramos de estireno, 135 gramos de acrilato de butilo,  
45 gramos de acrilonitrilo y 15 gramos de ácido acrílico.  
20 La dispersión en la que se había formado un oligómero de  
ácido acrílico tenía un contenido de sólidos de 28,3% y un  
valor de pH de 2,7. Sobre el panel de ensayo de acero se ob-  
tuvo un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente de  
un espesor de 50 micras.

#### Ejemplo III

Se repitió el Ejemplo I, pero, como compuesto ten-  
sioactivo, se emplearon 12,0 gramos de una disolución al 50%  
en peso de un cloruro de dialcohol-amonio cuaternario en iso-  
propanol (obtenible con la marca de fábrica de Arquad 20-50).  
30 La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de

1 28,9% y un valor de pH de 1,9. A esta dispersión se le añadió además 8% en peso (calculado con respecto a la dispersión) de una disolución acuosa al 10% en peso de ácido acrílico. El recubrimiento de polímero adecuadamente adherente  
5 resultante sobre el panel de ensayo tenía un espesor de 20 micras.

#### Ejemplo IV

Se repitió el procedimiento usado en el Ejemplo I, pero se empleó ácido monocloroacético en lugar de ácido  
10 acrílico, para neutralizar el compuesto tensioactivo, y una mezcla de monómeros compuesta de 135 gramos de estireno y 165 gramos de acrilato de butilo. La dispersión tenía un contenido de sólidos de 28,2% y un valor de pH de 4,0. A esta dispersión se le añadió además 4% en peso (basado en la  
15 dispersión) de una disolución acuosa al 10% en peso de ácido acrílico. El uso de la dispersión así obtenida dió como resultado que el panel de ensayo tuviera un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente con un espesor de 30 micras. Cuando se empleó, en lugar de ácido acrílico, un ácido  
20 poliacrílico con un grado de polimerización de 20, la dispersión se desestabilizó y dejó de ser adecuada.

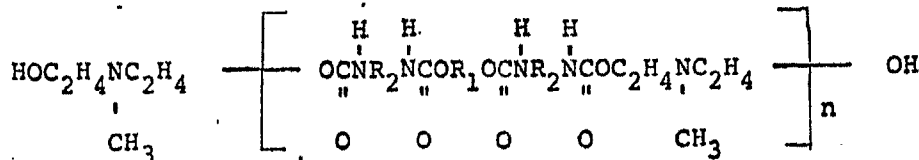
#### Ejemplo V

Se repitió el Ejemplo IV, salvo que se usaron, como compuesto tensioactivo, 3 gramos de una disolución acuosa al 55% en peso de ácido N-coco-beta-aminobutírico (disponible con la marca de fábrica de Armeen Z). La dispersión  
25 resultante tenía un contenido de sólidos de 28,1% y un valor de pH de 3,1. A esta dispersión se le añadió además 6% en peso (con respecto a la dispersión) de una disolución acuosa de 10% en peso de ácido metacrílico. El empleo de la  
30

1 dispersión obtenida dio como resultado un panel que tenía un recubrimiento adecuadamente adherente con un espesor de 15 micras.

Ejemplo VI

5 En un reactor provisto de un agitador, un condensador de reflujo y un embudo se introdujeron 10 gramos de resina de poliuretano de la fórmula



10 donde  $R_1$  representa el grupo formado por separación de los grupos hidroxilo terminales de un hidroxipoliéster con un  $M_n=750$  y compuesto de 1,6-hexanodiol y ácido adípico,  $R_2$  re-  
 15 presenta un grupo 2,4-toluileno y un grupo 2,6-toluileno en una proporción de 80:20, y  $n$  es un número entre aproximada-  
 mente 10 y aproximadamente 20.

20 La resina de poliuretano se disolvió en 50 mililitros de tetrahidrofurano y después se neutralizó con ácido acrílico. Después, la disolución de resina se dispersó lentamente en 90 gramos de agua desmineralizada bajo reflujo, y después el tetrahidrofurano se separó por destilación. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos del 10%.  
 25 A esta dispersión se le añadió además 2% en peso (basado en la dispersión) de una disolución acuosa al 10% en peso de ácido acrílico. Aplicada a un panel de ensayo de acero previamente tratado con fosfato de zinc, la dispersión así obtenida dió como resultado un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente que tenía un espesor de 10 micras.

REIVINDICACIONES

1

5

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

10

1ª.- Un procedimiento de aplicar un recubrimiento de material formador de película a un metal atacable químicamente por ácidos, poniéndose en contacto la superficie del metal con una dispersión acuosa del material formador de película, que contiene un ácido que ataca químicamente al metal, y secando después el recubrimiento, caracterizado porque el material formador de película se dispersa catiónicamente y la dispersión catiónica contiene el radical de ácido carboxílico derivado de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o un oligómero del mismo.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sustrato de metal usado es de acero.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la dispersión catiónica contiene un compuesto tensioactivo catiónico y/o anfótero.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la dispersión catiónica contiene de 0,1-15% en peso de compuesto tensioactivo, basado en el polímero formador de película.

30

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei

1 vindicaciones 1ª a 4ª anteriores, caracterizado porque el  
pH de la dispersión catiónica tiene un valor inferior a  
aproximadamente 6.


5 6ª.- Un procedimiento de aplicar un recubrimien-  
to de material formador de película a un material atacable  
químicamente por ácidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 09.JUL.1976

P.A.

15 Alberto de  
Por Poder. 

20

25

  
MCC.

30