

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	448315	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	28-5-1976	

P.- 63.055  
ACO 1669 Sn

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/06 413	30-5-75	Holanda

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO DE UN 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 La invención se refiere a un procedimiento para  
aplicar un recubrimiento de material formador de película  
a un metal atacable químicamente por ácidos, poniendo en  
contacto la superficie del metal con una dispersión acuosa  
5 del material formador de película que contiene un ácido que  
ataca a los metales químicamente, y secando después el recu-  
brimiento.

Se conoce un procedimiento del tipo indicado gra-  
cias, por ejemplo, a la memoria descriptiva de la patente  
10 Británica nº 1 099 461. En este procedimiento se emplea  
una dispersión ácida de un polímero formador de película,  
que ataca al metal y genera iones metálicos que hacen ines-  
table a la dispersión de polímero, y causan la coagulación  
del polímero formador de película sobre la superficie de me-  
15 tal. La inestabilización considerada, naturalmente, presu-  
pone el uso de una dispersión de polímero esencialmente  
aniónica, porque las partículas de polímero cargadas nega-  
tivamente pueden coagularse después por los iones metálicos  
positivos formados in situ.

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

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 la ayuda de un cambia-  
dor de calor. Es cierto que por coagulación de la disper-  
sión de polímero se obtiene una superficie desigual. Pero  
30 esto puede contrarrestarse añadiendo una pequeña cantidad

1 de un agente emulsionante catiónico o anfótero a la disper-  
sión de polímero aniónica y/o no iónica. En dicha Memoria  
descriptiva se indica también que el espesor del recubrimien-  
to del polímero formador de película disminuye al aumentar  
5 la cantidad de este agente emulsionante cargado positivamen-  
te, 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 hume-  
10 dad. Además, el ácido y los compuestos tensioactivos ata-  
can bastante intensamente al sustrato de metal, y como re-  
sultado el baño de dispersión de polímero se contamina bas-  
tante rápidamente.

La presente invención tiene por objeto proporcio-  
15 nar una composición de recubrimiento con la que se evitan  
de modo efectivo las desventajas antes citadas. Hay que  
advertir que, en el procedimiento según la invención, el  
recubrimiento de material formador de película se aplica  
a la superficie de metal sin emplear el equipo eléctrico  
20 requerido en el procedimiento de electrodeposición.

El procedimiento según la invención se caracteri-  
za porque el material formador de película se dispersa ca-  
tiónicamente y porque la dispersión catiónica contiene un  
radical de ácido carboxílico que, juntamente con los iones  
25 del metal obtenidos por ataque químico de la superficie -  
del metal, es capaz de formar un complejo cargado negativa-  
mente en la dispersión.

Que sean las dispersiones catiónicas las que den  
resultados excelentes es muy sorprendente, porque es sabi-  
30 do que los agentes emulsionantes catiónicos reducen mucho

1 la capacidad de ataque químico de los metales por ácidos.  
Sería de esperar, por lo tanto, que el metal sea atacado in-  
suficientemente y se generen demasiado pocos iones, lo que  
causaría que la dispersión de polímero se hiciera insuficien-  
5 temente inestable y no se formase ningún recubrimiento. Ade-  
más, los expertos en la técnica advertirán que los iones mé-  
talicos positivos formados in situ no inestabilizarán a las  
partículas de polímero positivas.

Por medio del procedimiento según la invención pue-  
10 de proporcionarse un recubrimiento del material formador de  
película a cualquier clase de metales o aleaciones metáli-  
cas. Son sustratos adecuados el acero, el hierro y el zinc,  
que pueden estar o no estar galvanizados o fosfatados, o  
pueden estar provistos o no de una capa de cromato, oxalato  
15 o un óxido. Otros metales adecuados son, por ejemplo, el co-  
bre, plomo, cadmio y magnesio, y las aleaciones tales como  
el latón. Como sustrato metálico se prefiere usar el acero.

Aunque en el procedimiento de la invención el ma-  
terial formador de película que hay que aplicar a un sustra-  
20 to metálico puede elegirse entre dispersiones muy diferen-  
tes, tales como las de ceras, aceites y grasas, se prefiere  
emplear una dispersión de resina y/o una dispersión de polí-  
mero. Como ejemplos de dispersiones polímeras catiónicas  
adecuadas pueden citarse las dispersiones obtenidas por po-  
25 limerización en emulsión de monómeros tales como los ésteres  
vinílicos de ácidos grasos con 1-18 átomos de carbono, ta-  
les como el acetato de vinilo, propionato de vinilo, butira-  
to de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo; áci-  
dos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico,  
30 ácido metaacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico y ácido

1 fumárico o ácido mesacónico, ácido citracónico, anhídrido  
maleico, o ésteres de estos ácidos con alcoholes, glicoles  
o epóxidos con 1-18 átomos de carbono, tales como acrilato  
de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, meta-  
5 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-  
hexilo, o mezclas de los compuestos anteriormente citados.  
Otros monómeros adecuados son, por ejemplo, acrilonitrilo,  
10 metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, estireno, 1,3-  
-butadieno, vinil-tolueno, divinil-benceno, metacrilato de  
terc-butil-aminoetilo, acrilatos o metacrilatos de hidroxial-  
cohilo, y los compuestos tales como el metacrilato de 2-hi-  
droxipropilo-cloruro de trimetilamonio y el metacrilato de  
15 etilo-metilsulfato de trimetilamonio. Como dispersión de  
polímero puede usarse también la dispersión formada disper-  
sando en agua un polímero formador de película previamente  
preparado, empleándose un agente emulsionante catiónico.  
En general, la dispersión de polímero tiene un contenido  
20 de sólidos en el intervalo de 10 a 70%, y preferiblemente  
en el intervalo de 20 a 50%.

Para obtener una dispersión catiónica puede usarse  
cualquier compuesto tensioactivo catiónico o anfótero. Co-  
mo ejemplos de compuestos catiónicos adecuados pueden ci-  
25 tarse las alcohol-monoaminas primarias, tales como la ami-  
na de ácido graso de tall; las alcohol-monoaminas tercia-  
rias tales como dimetil-estearil-amina; las N-alcohol-dia-  
minas, tales como la propilendiamina de ácido graso de -  
tall; las N-alcohol-triaminas, tales como la dipropilentria-  
30 mina de ácido graso de tall; las N-alcohol-poliaminas tales

1 como la polipropilen-poliamina de ácido graso de tall; las  
alcohol-monoaminas primarias etoxiladas, tales como amina  
de ácido graso de tall etoxilada o estearil-monoamina etoxi-  
lada; alcohol-diaminas etoxiladas tales como la propilendia-  
5 mina de ácido graso de tall etoxilada; alcohol-amidas eto-  
xiladas, tales como N-alcohol-amida etoxilada; sales de am-  
onio cuaternario, tales como cloruro de trimetil-estearil-  
-amonio, cloruro de dimetil-dicoco-amonio y fosfato diácido  
de estearil-amidopropil-dimetil-  $\beta$  -hidroxietyl-amonio, y los  
10 compuestos tales como la alcoholimidazolina y el aminoaceta-  
to de ácido graso de tall; como ejemplos de compuestos ten-  
sioactivos anfóteros adecuados pueden citarse el ácido pro-  
pilendiaminopropiónico de ácido graso de tall y el ácido  
N-coco-  $\beta$  -aminobutírico. Naturalmente, puede usarse un  
15 agente emulsionante anfótero como tal, porque en la disper-  
sión ácida de polímero se comporta como agente emulsionante  
catiónico.

También pueden usarse mezclas de compuestos  
tensioactivos. El sistema emulsionante se emplea usualmen-  
20 te en una proporción de 0,1 a 15% en peso, y preferiblemen-  
te en una proporción de 0,2 a 4% en peso, con respecto al  
polímero formador de película. En el caso de un polímero  
autoemulsionante, sin embargo, no hay necesidad de añadir  
un agente emulsionante.

25 El radical de ácido carboxílico que ha de es-  
tar presente en la dispersión catiónica según la invención  
puede derivarse de, por ejemplo, ácido glicólico, ácido oxá-  
lico, ácido mandélico, ácido propanoico, ácido etoxiacético,  
ácido maleico, ácido itacónico, ácido málico, ácido tatró-  
30 nico, ácido glutárico, ácido ciclobutanodicarboxílico, áci-

1 do tricarbálico, ácido cítrico, ácido succínico y/o ácido malónico.

El radical ácido puede añadirse a la dispersión de polímero, o estar presente en ella, en forma de sal, por ejemplo como sal de metal alcalino y/o en forma de ácido. Usualmente, el radical de ácido carboxílico es un ácido y se añade en tal cantidad que el pH de la dispersión tenga un valor inferior a aproximadamente 6, y preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4. También otros radicales ácidos, tales como los derivados de ácidos minerales o de ácidos tales como el ácido acético, ácido monocloroacético y ácido tricloroacético, pueden estar presentes en la dispersión, o añadirse a la misma, en pequeñas cantidades, siempre que no interfieran de modo importante en la formación del complejo negativo del radical de ácido carboxílico que ha de estar presente en la dispersión según la invención, juntamente con el ión metálico obtenido por ataque químico de la superficie del metal. Alternativamente, pueden emplearse radicales ácidos tales como los derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Si un radical de ácido carboxílico cumple o no los requerimientos indicados en la invención con respecto a la formación de un complejo negativo con un ión metálico específico puede averiguarse de modo sencillo por medio de un ensayo de electroforesis en papel. Este ensayo puede realizarse usando un voltaje de 8-12 voltios y una intensidad de alrededor de 20 mA a temperatura ambiente durante unas 2 horas.

La disolución tampón empleada con este método contiene por litro 0,2 moles de la sal de sodio del radical -

1 ácido a usar, y se lleva a un valor de pH de entre 1 y 4  
por adición del ácido respectivo.

Sobre el papel de electroforesis se lleva 1 micro  
litro de una disolución de 2-5% en peso de la sal de metal  
5 respectiva del radical ácido que se ha de aplicar. Cuando  
se usan iones férricos como iones metálicos, puede emplear-  
se rodriuro de amonio como agente de identificación. Si el  
complejo metálico se ha desplazado en la dirección del elec-  
trodo positivo, la disolución contiene complejos metálicos  
10 cargados negativamente y el radical ácido cumple el requeri-  
miento según la invención.

La superficie de metal puede ponerse en contacto  
con la dispersión ácida acuosa del polímero formador de pe-  
lícula de cualquier modo adecuado, por ejemplo por medio de  
15 un rodillo, por pulverización, a brocha, por rociado o por  
vertido. Como norma, el contacto se efectúa por inmersión.

El tiempo durante el que la superficie de metal  
está en contacto con la dispersión ácida de polímero puede  
variar entre amplios límites, por ejemplo entre 2 segundos  
20 y 15 minutos. Entre amplios límites, 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  
ebullición de la dispersión, por ejemplo entre 1°C y 95°C,  
25 y preferiblemente entre 5°C y 40°C.

La dispersión acuosa del polímero formador de pe-  
lícula puede contener los aditivos usuales adecuados, por  
ejemplo pigmentos, cargas, agentes antiespumantes, agentes  
dispersantes, espesantes, inhibidores de corrosión, reblan-  
30 decedores, co-disolventes, agentes de coalescencia, secati-

1 vos, tales como naftenatos metálicos, y ceras.

Además, la dispersión acuosa de polímero puede con  
tener disolventes orgánicos, por ejemplo tolueno o xileno.  
La dispersión de polímero puede contener también otros com-  
5 puestos polímeros, por ejemplo resinas o polímeros solubles  
en agua, resinas amínicas, tales como resinas de urea for-  
maldehído y resinas de melaminaformaldehído, resinas de fe-  
nol-formaldehído, polivinil pirrolidona y éter polivinil  
metílico.

10 Una vez aplicado el recubrimiento a la superficie  
del metal, se seca del modo usual y muy frecuentemente se  
estufa, por ejemplo a temperaturas de entre 70<sup>a</sup> y 300<sup>a</sup> C,  
durante 2 a 60 minutos.

#### Ejemplo 1

15 En un reactor provisto de un agitador, un termó-  
metro, una entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo  
y un embudo, se cargaron 700 gramos de agua desmineraliza-  
da, 6 gramos de monoamina primaria etoxilada con 2 grupos  
de óxido de etileno (obtenible con la marca de fábrica de  
20 Ethomeen T12) derivada de ácido graso de tall, alrededor  
de 1 gramo de ácido monocloroacético para neutralizar el  
compuesto tensioactivo, 3,4 gramos de una disolución acuo-  
sa al 30% en peso 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 135 gramos de estireno y 165 gramos de acrilato de  
butilo, se añadieron primero 90 gramos.

Después, el aire presente en el reactor se sus-  
tituyó por nitrógeno, y el contenido del reactor se emul-  
30 sionó por agitación. A continuación, la mezcla de reacción

1 se calentó a 90° C y los restantes 210 gramos de la mezcla  
de monómeros se añadieron al reactor durante un período de  
2 horas, tras las cuales la temperatura se mantuvo a 90° C  
durante dos horas. La dispersión resultante tenía un con-  
5 tenido de sólidos de 28,2% y un valor de pH de 4,0.

Un panel de ensayo de acero, limpiado del modo  
usual, se sumergió durante 1 minuto en la dispersión obteni-  
da como se ha descrito antes, tras lo cual se añadió un 2%  
en peso (basado en la dispersión) de una disolución acuosa  
10 al 10% en peso de ácido málico. Después de enjuagar el pa-  
nel de ensayo con agua desmineralizada y tras un tiempo de  
20 minutos en estufa a 180° C, se encontró que estaba recu-  
bierto con un recubrimiento adecuadamente adherente que te-  
nía un espesor de 40 micras.

15 Como comparación se repitió el procedimiento ante-  
rior, salvo en que se usó una disolución acuosa de ácido  
monocloroacético al 10% en peso en lugar de la disolución  
acuosa de ácido málico al 10% en peso. Una vez enjuagado  
el panel en agua desmineralizada, no se encontró sobre él  
20 ninguna traza de recubrimiento de polímero adherente.

### Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que, como com-  
puesto tensioactivo catiónico, se añadió propilendiamina  
de ácido graso de tall (obtenible con la marca de fábrica  
25 de Duomeen T). La dispersión resultante tenía un contenido  
de sólidos de 29,2%, y un valor de pH de 3,8. Se añadió  
además a la dispersión un 2% en peso (basado en la disper-  
sión) de una disolución acuosa al 5% en peso de ácido man-  
dólico, antes de sumergir en ella el panel de ensayo. El  
30 recubrimiento de polímero adecuadamente adherente tenía un

1 espesor de 40 micras.

### Ejemplo 3

5 Se repitió el Ejemplo 1, pero, como compuesto tensioactivo, se usaron 12 gramos de una disolución al 50% en peso de un cloruro de dialcohol-amonio cuaternario en isopropanol (obtenible con la marca de fábrica de Arquad 2C-50), y como ácido carboxílico se empleó ácido tricarbálico.

10 La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 28,8% y un valor de pH de 2,5. A esta dispersión no se añadió una cantidad adicional de ácido carboxílico.

El recubrimiento de polímero adecuadamente adherente tenía un espesor de 25 micras.

### Ejemplo 4

15 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que se empleó una mezcla de monómeros compuesta de 135 gramos de estireno y 165 gramos de acrilato de butilo, y que se usó ácido tricarbálico en lugar de ácido monocloroacético. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 26,0% y un valor de pH de 3,5. A esta dispersión se le añadió además  
20 un 2% en peso (basado en la dispersión) de una disolución acuosa al 10% en peso de ácido tricarbálico. Aplicada al panel de ensayo de acero, la dispersión así obtenida dió un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente que tenía un espesor de 50 micras.

### 25 Ejemplo 5

30 Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que, como compuesto tensioactivo, se usaron 10,9 gramos de una disolución acuosa de ácido N-coco-beta-aminobutírico (disponible con la marca de fábrica de Armeen Z) al 55% en peso. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 28,8%



1 ensayo de acero tratado previamente con un fosfato de zinc, la dispersión así obtenida dió como resultado un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente que tenía un espesor de 10 micras.

5 Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 1, pero se empleó una mezcla de monómeros compuesta de 114 gramos de estireno, 142 gramos de acrilato de butilo y 110 gramos de una disolución acuosa, al 40% en peso, de metacrilato de etilo-metilsulfato de trimetil-amonio (disponible con la marca de fábrica de Quolac Mer Q5).

15 Como el Quolac Mer Q5 es un monómero que hace al copolímero autodispersante, la monoamina etoxilada y el ácido monocloroacético no se incluyeron en la formulación empleada en este ejemplo. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 26,8% y un valor de pH de 3,4. A esta dispersión se le añadió un 4% en peso (basado en la dispersión) de una disolución acuosa de ácido cítrico al 10% en peso. La dispersión así obtenida se aplicó a un panel de ensayo de acero, y se vió que se había formado un recubrimiento de polímero adecuadamente adherente con un espesor de 10 micras.

20 Ejemplo 8

Este ejemplo sirve para mostrar la influencia de ácidos tales como el ácido monocloroacético y el ácido clorhídrico, que son esencialmente inadecuados para uso en el procedimiento según la invención. Con este objeto, se repitió el Ejemplo 1, salvo en que la dispersión con un valor de pH de 4,0 se acidificó con una mezcla de ácido mandélico y uno de los ácidos inadecuados, en lugar de ácido málico

1 co, de modo que las dispersiones obtenidas tenían un valor  
de pH de 2,2 y un contenido de sólidos de alrededor de 23%.  
En la Tabla siguiente se indican las concentraciones de áci  
do mandélico, ácido monocloroacético y ácido clorhídrico en  
5 la dispersión resultante (expresadas en milimoles por li-  
tro). En la Tabla se dan también los diversos espesores de  
recubrimiento (expresados en micras) sobre los paneles de  
ensayo.

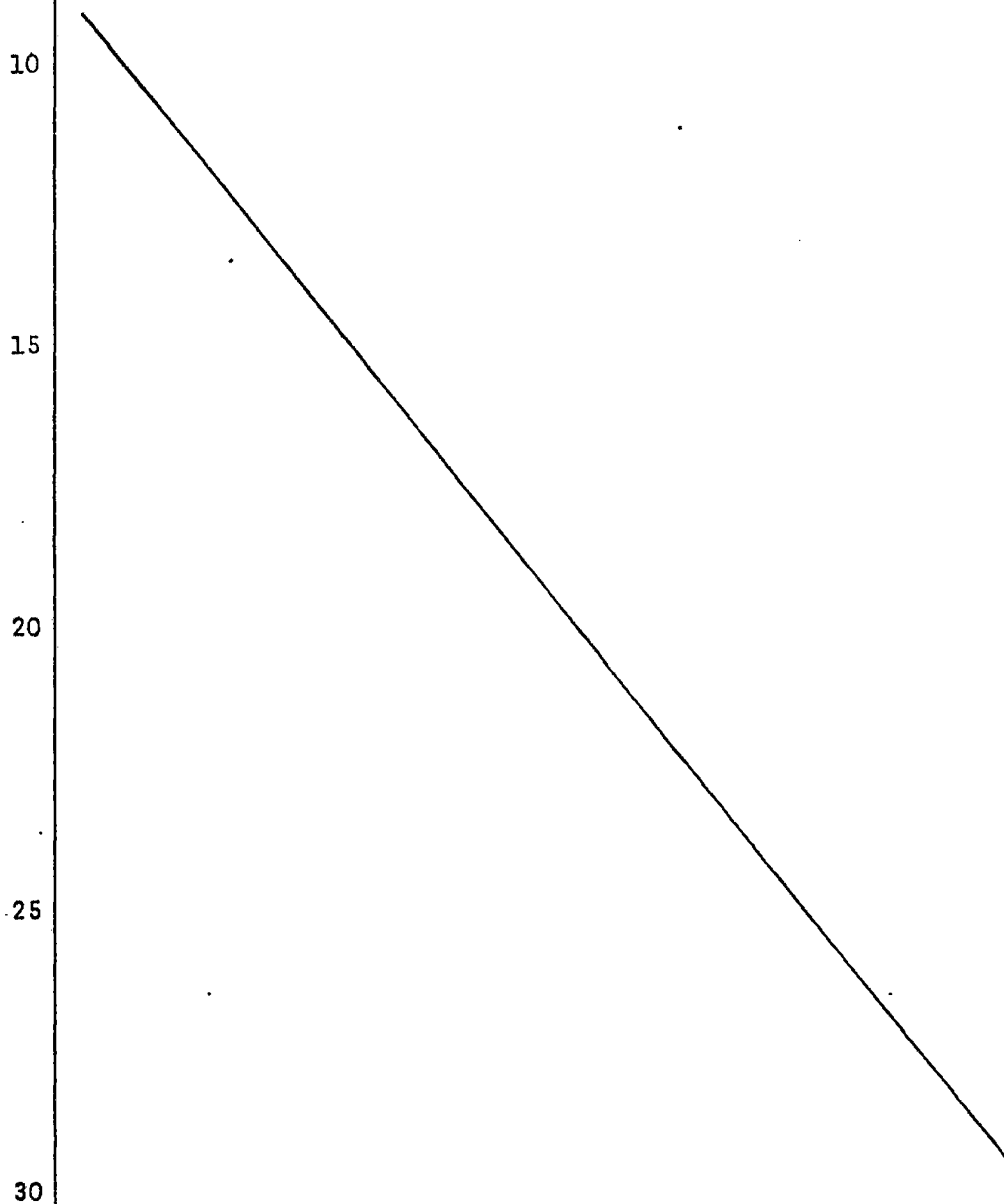


Tabla 1

Experimento	Naturaleza y proporción del ácido, en milimoles por litro.		Espesor del recubrimiento de polímero, en $\mu\text{m}$
	Acido mandélico	Acido esencialmente inadecuado	
		Acido monocloroacético	
a	30	0	55
b	17	5	40
c	13	7	25
d	9,5	8,5	15
e	7,5	9,5	10
f	4,5	10,5	0
		ácido clorhídrico	
g	30	0	55
h	17	2,9	40
i	13	3,9	25
j	9,5	4,4	15
k	7,5	4,9	7,5
l	4,5	5,9	0

25

30

REIVINDICACIONES

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:

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento para aplicar un recubrimiento de un 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 a los metales, secándose después el recubrimiento, caracterizado porque el material formador de película se dispersa catiónicamente y porque la dispersión catiónica contiene un radical de ácido carboxílico que, juntamente con los iones metálicos obtenidos atacando químicamente la superficie del metal, es capaz de formar en la dispersión un complejo cargado negativamente.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el sustrato metálico es acero.

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

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

1 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el pH de la dispersión catiónica tiene un valor inferior a aproximadamente 6.

5 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la dispersión ácida de polímero contiene el radical de ácido carboxílico derivado del ácido mandélico.

10 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la dispersión ácida de polímero contiene el radical de ácido carboxílico derivado del ácido málico.

15 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la dispersión ácida de polímero contiene el radical de ácido carboxílico derivado del ácido cítrico.

20 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento para aplicar un recubrimiento de un material formador de película a un metal atacable químicamente por ácidos.

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

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

Madrid, 23. AGO. 1976

P.A.

Alberto de Elizalde  
Por Poder.