



ESPAÑA

ES (11) 451025 (10) Ai  
FECHA DE PRESENTACION (22)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
609.016	29 Agosto 1975	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D, C08L	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO ORGANICO A UNA SUPERFICIE METALICA POR INMERSION DE LA SUPERFICIE METALICA EN UNA COMPOSICION DE RECUBRIMIENTO.

(71) SOLICITANTE (S)

Anchem Products, Inc.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Brookside Avenue, Ambler, Pennsylvania (USA)

(72) INVENTOR (ES)

Wilbur Sheriden Hall

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas

Este invento se refiere a un procedimiento para la aplicación de recubrimientos orgánicos sobre superficies metálicas. Más específicamente, este invento se refiere a un procedimiento para la deposición sobre superficies metálicas de recubrimientos orgánicos poniendo en contacto las superficies metálicas con una solución de recubrimiento acuosa y ácida que contiene partículas dispersadas de un material orgánico formador de recubrimiento, tal como partículas de resina.

Una mejora relativamente reciente en el campo de los recubrimientos es la creación de composiciones de recubrimiento a base de agua que son eficaces, sin la ayuda de electricidad, para formar sobre superficies metálicas sumergidas en ellas recubrimientos orgánicos que aumentan en espesor o peso cuanto más tiempo estén sumergidas las superficies en las composiciones. (Por razones de conveniencia, un recubrimiento formado a partir de tal composición es denominado en lo que sigue "un recubrimiento orgánico que crece con el tiempo" o "un recubrimiento autodepositado"). Hablando de modo general, composiciones que son eficaces de este modo comprenden soluciones de recubrimiento acuosas y ácidas que tienen dispersadas en ellas partículas de un material orgánico tal como partículas de resina. Se forman recubrimientos autodepositados a partir de dichas composiciones como un resultado de su aptitud para atacar y disolver desde la superficie metálica iones metálicos en cantidades que hacen que las partículas se depositen sobre la superficie de una manera tal que haya una acumulación continua de recubrimiento orgánico sobre la superficie.

Recubrimientos formados a partir de tales composiciones son claramente diferentes de recubrimientos formados sumergiendo las superficies metálicas en látices convencionales, es decir composiciones que comprenden partículas sólidas de resina dispersadas en agua. El peso o espesor de un recubrimiento formado sumergiendo una superficie metálica en un latex convencional no es afectado por el tiempo en que la superficie esté sumergida en el latex. Es afectado principalmente por la cantidad de sólidos de resina dispersados en el medio acuoso.

Recubrimientos formados a partir de las composiciones de recubrimiento recientemente desarrolladas, que antes se han mencionado, son también claramente diferentes de recubrimientos formados a partir de soluciones de recubrimiento acuosas y ácidas anteriormente conocidas, que contenían partículas sólidas de resina dispersadas y cantidades relativamente grandes de inhibidores de la corrosión solubles en agua, tales como compuestos que contenían cromo hexavalente. La utilización de cantidades relativamente grandes de inhibidores de la corrosión en tales soluciones impide el ataque de la superficie metálica en una extensión tal que no se obtienen recubrimientos resinosos que crecen con el tiempo. De este modo, recubrimientos resinosos formados sumergiendo superficies metálicas en tales composiciones son similares a los formados al sumergir las superficies metálicas en látices convencionales en el hecho de que no crecen con el tiempo.

La utilización de las composiciones de recubrimien

to recientemente desarrolladas, que producen recubrimientos que crecen con el tiempo, ofrece un cierto número de ventajas. Por ejemplo, manteniéndose constantes otros factores, - éstas pueden ser utilizadas para plicar recubrimientos orgánicos más gruesos a la superficie metálica en un período de tiempo más corto y en una operación de una sola etapa. También, el espesor del recubrimiento puede ser controlado haciendo variar el tiempo de inmersión de la superficie metálica en la composición de recubrimiento. En general, pueden obtenerse recubrimientos que tienen propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión y de aspecto estético. Estas son sólo una pocas de las ventajas que se derivan de la utilización de dichas composiciones.

Un tipo de composición que es capaz de formar recubrimientos autodepositados incluye sólidos de resina dispersados, un compuesto soluble que contiene iones férricos (por ejemplo fluoruro férrico) y un ácido (por ejemplo HF) y tiene un pH dentro del margen de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 5. Tal composición es el objeto de la patente surafricana número 72/1.146. Se ha encontrado que cuando la composición es utilizada continuamente para recubrir superficies metálicas sumergidas en ella, los recubrimientos formados a partir de la composición tienden a hacerse tanto más delgados - cuanto más largo sea el uso. La utilización continua de la composición puede dar como resultado la inestabilización de la composición, tal como se manifiesta por la tendencia de las partículas sólidas dispersadas a flocular, coagular o ge

lificar por toda la composición. Esto ocurre así a pesar de que los ingredientes que comprende la composición sean repuestos, en lo necesario, durante la utilización.

5 El presente invento se dirige a mantener la eficacia de una composición del tipo que forma recubrimientos auto depositados sobre una superficie metálica cuando la composición es utilizada para recubrir cantidades de metal.

10 La patente de los Estados Unidos nº 3.791.431, de Steinbrecher y Hall, cedida al mismo cesionario que el del presente invento, describe el hecho de que composiciones de recubrimiento capaces de formar sobre superficies metálicas sumergidas en ella recubrimientos autodepositados tienden a inestabilizarse como resultado de la acumulación de iones metálicos en la composición cuando ésta es utilizada continuamente. La patente describe además que la estabilidad de la composición puede ser mantenida inhibiendo o impidiendo la acumulación en la composición de las cantidades excesivas de iones metálicos que hacen que ésta se haga inestable. Se describe que métodos ilustrativos para lograr esto consisten en 20 eliminar las cantidades excesivas de iones metálicos desde la composición o en convertirlos a una forma inocua, es decir a una forma en que son ineficaces para inestabilizar la composición. Se describe que un ejemplo del antedicho método es la utilización de un agente precipitante para precipitar 25 los iones metálicos. (Véase también la patente de los Estados Unidos nº 3.839.097 que describe la utilización de un material de intercambio de iones para eliminar iones metálicos desde

la composición). Se describe que un ejemplo de este último método consiste en incluir en la composición un agente formador de quelatos que forma complejos con los iones metálicos.

La solicitud de patente de los Estados Unidos Serial nº 365.699, presentada el 31 de Mayo de 1.973, a nombre del presente solicitante, y cedida al mismo cesionario que el del presente invento, se describe que la eficacia de una composición de recubrimiento que tiende a hacerse inoperante como resultado de la acumulación de iones metálicos puede ser prolongada añadiendo a la misma un agente dispersante en una cantidad por encima de la que se añadiría convencionalmente si se repusiesen los ingredientes de la composición según se agotan durante el uso.

La patente de los Estados Unidos 3.709.743 describe que la acumulación de iones metálicos en la composición tiene un efecto inestabilizador sobre ella y provoca coagulación de la composición cuando la acumulación se hace suficientemente alta. La patente describe además que la acumulación de iones metálicos puede ser controlada por la utilización de métodos tales como deposición electrolítica, precipitación, intercambio de iones, y ultrafiltración.

El presente invento se dirige a obtener un método para mantener la eficacia de una composición de recubrimiento que sea capaz de formar recubrimientos autodepositados cuando sea utilizada continuamente, el cual método tenga ciertas ventajas con respecto a otros métodos tales como los arriba descritos.

De acuerdo con este invento, la eficacia de una composición de recubrimiento del tipo que forma recubrimientos autodepositados sobre una superficie metálica sumergida en ella es mantenida, cuando la composición es utilizada, añadiendo a la composición un material que es eficaz para oxidar iones metálicos que tienden a acumularse en la composición y afectan desfavorablemente a la capacidad de la composición para formar recubrimientos o hacen que ésta se inestabilice.

El invento será descrito en relación con la utilización de una composición de recubrimiento acuosa y ácida del tipo que es preparada a partir de partículas sólidas de resina,  $\text{FeF}_3$ , HF y opcionalmente un pigmento. (Por ejemplo, véase la patente surafricana 72/1.146 antes mencionada.) Se deberá apreciar que los principios en los que se basa la utilización del presente invento tienen aplicabilidad a otros tipos de composiciones que sean capaces de formar recubrimientos autodepositados.

La composición antes mencionada comprende aproximadamente 5 a aproximadamente 550 g/l de sólidos de resina, fluoruro férrico en una cantidad equivalente a aproximadamente 0,025 a aproximadamente 3,5 g/l de hierro férrico, preferiblemente aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,6 g/l de hierro férrico, y HF en una cantidad suficiente para comunicar a la composición un pH dentro del margen de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 5,0. Pigmentos apropiados pueden ser incluidos en la composición. Ejemplos de pigmentos que pueden ser utilizados son negro de humo, azul de ftalocia

nina, verde de ftalocianina, rojo de quinacridona, amarillo Hansa y amarillo de bencidina. El pigmento deberá ser añadido a la composición en una cantidad que comunique al recubrimien-  
to de color deseado y/o la intensidad o grado deseado de ma-  
tíz. Deberá entenderse que la cantidad específica utilizada  
5 será dictada por el pigmento específico utilizado y por el -  
color de recubrimiento deseado.

Una composición preferida para utilizar en la prác-  
tica del presente invento está descrita en la solicitud de -  
10 patente de los Estados Unidos Serial nº 562.898 (solicitud de  
patente española 446.405), presentada el 27 de Marzo de 1.975,  
a nombre de Wilbur S. Hall, que es el presente solicitante,  
cedida al mismo cesionario que el del presente invento, e -  
incorporada a título de referencia. La composición preferida  
15 tiene un pH de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 4 y es  
preparada a partir de agua, fluoruro férrico en una cantidad  
tal que contenga el equivalente de aproximadamente 0,5 a apro-  
ximadamente 3,5 g/l de hierro férrico, aproximadamente 0,2 a  
aproximadamente 5 g/l de HF, opcionalmente un pigmento, por  
20 ejemplo negro de humo, y aproximadamente 50 a aproximadamente  
100 g/l de partículas de resina todas las cuales son sustan-  
cialmente del mismo tamaño y sustancialmente homogéneas quí-  
micamente, es decir cada partícula está compuesta por los mis-  
mos constituyentes monómeros presentes sustancialmente en las  
25 mismas proporciones o partículas de resinas que son prepara-  
das copolimerizando los siguientes monómeros:

- 5
- 1) Aproximadamente 25 a aproximadamente 70, y preferiblemente de alrededor de 40 a alrededor de 65% en peso de un dieno conjugado, que tiene, por ejemplo, de 4 a aproximadamente 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno;
- 10
- 2) aproximadamente 5 a aproximadamente 70, y preferiblemente de alrededor de 30 a alrededor de 65% en peso de  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en que R es un grupo arilo o un grupo ciano, por ejemplo estireno o acrilonitrilo;
- 15
- 3) aproximadamente 1 a aproximadamente 50, y preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 15% en peso de un halogenuro de vinilo tal como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno; y
- 20
- 4) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15, y preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 4% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional seleccionado de la clase que consiste en grupos amidicos y grupos carboxílicos, tales como acrilamida, metacrilamida, maleato ácido de octilo y ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de alrededor de 3 a alrededor de 12 átomos de carbono, y preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 5 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácido acrílico; ácido cinámico, ácido metacrílico, -
- 25

ácido crotonico; ácido itacónico; ácido maleico;  
y ácido fumárico.

La resina es utilizada del modo más conveniente en la forma de un latex que puede ser preparado de acuerdo con técnicas disponibles.

Un latex particularmente preferido contiene partículas de resina preparadas a partir de los monómeros antes mencionados, las cuales partículas son homogéneas química y físicamente. En cuanto a la homogeneidad química de las partículas, la proporción de los monómeros constituyentes es sustancialmente la misma de una partícula a otra. En cuanto a la homogeneidad física, los tamaños de las partículas son relativamente uniformes. Por ejemplo, con látices que tienen un tamaño medio de partículas dentro del margen de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3500 A la desviación en el tamaño de partículas con respecto al promedio es como máximo de aproximadamente  $\pm 200$  A. Látices que tienen tales características se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 3.397.165 y 3.472.808. Las partículas de resina del latex preferido se preparan a partir de estireno, butadieno, cloruro de vinilideno y ácido metacrílico. Además, el contenido de emulsificador del latex preferido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4% basado en los sólidos de resina y comprende al menos 90% en peso, del modo más preferible 100% en peso, de un emulsificador aniónico tal como un sulfonato, por ejemplo dodecibencenosulfonato de sodio, o un sulfosuccinato, por ejemplo oleoil-isopropanolamido-sulfato

succinato de sodio, o una mezcla de los mismos.

Para formar recubrimientos negros pigmentados, se han logrado excelentes resultados utilizando una composición en que las partículas de resina son dispersadas por un emulsificador aniónico, por ejemplo un sulfonato, y en que el pigmento negro es añadido a la composición en la forma de una dispersión acuosa de un pigmento negro dispersado por un emulsificador no iónico, por ejemplo un alcohol-fenol etoxilado. Se han obtenido excelentes resultados utilizando dicha dispersión acuosa en una cantidad tal que la composición contiene de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3 g de negro de humo de horno /100 g de sólidos de resina.

Aunque la composición de recubrimiento puede ser puesta en contacto con la superficie metálica de una variedad de maneras, se cree que el método de puesta en contacto más ampliamente utilizado comprenderá sumergir la superficie metálica en la composición de recubrimiento a la temperatura ambiente. Tal como antes se menciona, cuanto más largo tiempo esté sumergida la superficie metálica en la composición de recubrimiento tanto mayor será la acumulación de espesor del recubrimiento. Se cree que para la mayor parte de las aplicaciones, se puede obtener el espesor deseado de recubrimiento sumergiendo la superficie metálica en la composición por un período de tiempo dentro del margen de desde aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 3 minutos. No obstante, deberá entenderse que pueden utilizarse perío-

dos de tiempo más largos o más cortos.

El hecho de agitar la composición ayuda a mantenerla uniforme. También, la agitación de la composición es eficaz para mejorar la uniformidad de los recubrimientos formados.

Tal como arriba se menciona, cuando la composición está siendo utilizada para recubrir cantidades de metal, por ejemplo superficies ferríferas, ésta tiende a formar recubrimientos más delgados y eventualmente puede inestabilizarse. Esto ocurre a pesar de que los ingredientes que comprende la composición sean repuestos, en lo necesario, durante el uso.

En lo que se refiere a la reposición, los sólidos, incluyendo resina y pigmento (si éste está presente), se agotan durante la utilización según se van depositando en la forma de recubrimientos sobre las superficies metálicas. En general, la velocidad de formación de recubrimientos está relacionada directamente con la concentración de sólidos. Cuanto más elevada es la concentración de sólidos, tanto más densos o gruesos son los recubrimientos formados, siendo mantenidos constantes otros factores. En algunas operaciones industriales, se cree que la cantidad de sólidos retirados de la composición cuando se estén recubriendo cantidades de metal será pequeña, con relación al contenido total de sólidos de la composición. En dicha operación, el contenido de sólidos puede variar a lo largo de un amplio margen sin reducir de manera importante los espe

scres de los recubrimientos formados. Se hace observar -  
además que las partículas de pigmento y de resina pueden  
ser consumidas en la misma proporción que existía en una  
composición recientemente formulada. En dichas aplicacio-  
5 nes, estos sólidos pueden ser repuestos en la forma de -  
una mezcla en que esté presente la proporción deseada de  
pigmento a resina. Los sólidos pueden ser añadidos a la  
composición periódicamente, según sea necesario, o pueden  
ser añadidos continuamente a una velocidad que se aproxima  
10 me a la velocidad de agotamiento. El contenido de sólidos  
de la composición puede ser determinado con facilidad me-  
diante diferentes métodos. Por ejemplo, un volumen conoci-  
do de la composición de recubrimiento acuosa utilizada -  
puede ser introducido con pipeta dentro de un recipiente  
15 de peso conocido y el agua puede ser evaporada a tempera-  
tura elevada. La cantidad de sólidos en la muestra puede  
ser determinada luego pesando, y ésta puede ser comparada  
con la cantidad deseada en la composición. Una cantidad -  
apropiada de sólido puede ser añadida luego a la composi-  
20 ción para efectuar la reposición.

En lo que se refiere al ingrediente HF, se cree  
que al menos una porción del HF se disocia para formar ión  
hidrógeno e ión fluoruro. El ión hidrógeno ataca y disuel-  
ve el metal desde la superficie del artículo que está -  
25 siendo recubierto y durante este proceso es reducido pa-  
ra formar hidrógeno. Cuando esto ocurre, cantidades adi-  
cionales del HF son disociadas, con el resultado de que -

este ingrediente se agota. Siendo mantenidos constantes -  
otros factores, se ha encontrado que cuando se agota HF,  
la composición tiende a formar recubrimientos irregula -  
res de espesor reducido y recubrimientos que tienen una -  
5 tendencia a desprenderse. Correspondientemente, este ingre  
diente deberá ser repuesto durante la utilización de la -  
composición. La cantidad eficaz de HF puede ser vigilada  
por la utilización de aparatos disponibles que miden direc  
ta o indirectamente la concentración de HF. Un ejemplo de  
10 tal aparato está descrito en la patente de los Estados Uni  
dos número 3.329.587 y es vendido bajo la marca comercial  
"Lineguard" Meter 101. Determinando el margen de concentra  
ciones eficaces de HF en una composición que trabaje satis  
factoriamente, pueden añadirse a la composición cantida -  
15 des de HF para mantener su concentración en el margen efec  
tivo, que sean guiadas por el aparato de vigilancia utili  
zado para seguir la pista de la concentración de HF. En ge  
neral, la reposición de HF en lo que sea necesario manten  
drá el pH de la composición en el margen deseado.

20 Con respecto a  $FeF_3$ , se cree que este ingredien  
te ayuda de una cierta manera, no comprendida totalmente,  
directa o indirectamente, a la disolución de la superficie  
metélica o esté implicado directamente en la reacción de -  
disolución. Correspondientemente, este ingrediente o el ma  
25 nantial del mismo es necesario en la composición y si se  
agota, deberá ser repuesto. Se ha observado que existen ope  
raciones en que la concentración de fluoruro férrico resul

ta permanecer sustancialmente constante durante períodos de tiempo relativamente largos de utilización continua de la composición. Se cree que esto es atribuible a la formación de hierro férrico "in situ". A título de explicación, se cree que se forme hierro férrico en la composición a partir de la disolución de una superficie ferrífera. Se cree que al menos algo del hierro ferrífero es oxidado a la forma férrica, por ejemplo por oxígeno en el aire que está en contacto con la superficie de la composición. Así se forma hierro férrico "in situ". Tal como antes se ha mencionado, se genera fluoruro en la composición como resultado de disociación del HF y está disponible para combinarse con el hierro férrico. Aunque éste se forme "in situ", se observa que la concentración de hierro férrico se agotará como resultado de una "pérdida por goteo".

Deberá hacerse observar además que aunque se añada fluoruro férrico a la composición, éste puede existir en la misma en diversas formas tales como diferentes fluoruros complejos e iones férrico y fluoruro libres. Si milarmente, el hierro ferroso que se genera puede existir en diversas formas de fluoruros complejos y en forma de ión ferroso libre.

Así, cuando la composición de recubrimiento es utilizada para recubrir cantidades de superficies metálicas sumergidas en ella, y cuando los ingredientes de la misma son repuestos, en lo necesario y por ejemplo, tal co-

mo antes se describe, son liberadas cantidades de hierro  
ferroso dentro de la composición como resultado de la ac-  
ción química de la composición sobre la superficie metá-  
lica. Cuando esto ocurre, la composición tiende a formar  
5 recubrimientos más delgados, y si se utiliza de modo con-  
tinuo, los sólidos de resina comienzan a recogerse a la  
forma de partículas mayores, que pueden aparecer como -  
partículas a modo de grava sobre la superficie recubier-  
ta. Con utilización continua, la dispersión de resina -  
10 puede romperse. Tal como antes se ha mencionado, algo -  
del hierro ferroso puede oxidarse a hierro férrico. No -  
obstante, en una composición activamente utilizada, re-  
sulta que la cantidad de hierro ferroso liberado dentro  
de la composición es tan grande que la oxidación del aire  
15 no es suficiente para impedir la acumulación de cantida-  
des excesivas de hierro ferroso que tienen un efecto des-  
favorable sobre la operación de recubrimiento. (Mientras  
que el hierro ferroso, en cualquier forma en que esté -  
presenta, tiene un efecto desfavorable sobre la composi-  
20 ción, el hierro férrico, en cualquier forma en que esté  
presente, no lo tiene). Se cree que cantidades excessi-  
vas de hierro ferroso hacen que las partículas dispersa-  
das se coagulan a lo largo de porciones significativas o  
de la totalidad de la composición. Se cree también que -  
25 el hierro ferroso reduce significativamente el papel que  
desempeña el hierro férrico en la formación del recubri-  
miento. Se cree que esto es responsable de la tendencia

de la composición a formar recubrimientos más delgados -  
cuando ésta se va utilizando y cuando el hierro ferroso -  
se va acumulando en la concentración.

Los problemas anteriores pueden ser aliviados o  
5 evitados aadiendo a la composición, según sea necesario,  
un material que oxide hierro ferroso a hierro férrico.

A la vista de las numerosas variables que son -  
inherentes al proceso de recubrimiento, es impracticable,  
por no decir imposible, decir un valor numérico en el que  
10 el hierro ferroso en exceso tienda a crear problemas. Los  
siguientes factores pueden tener un significado: el tipo  
de metal que está siendo recubierto; el tipo específico de  
material orgánico formador de recubrimientos que comprende  
la composición; los tipos y cantidades de agentes disper-  
15 sentes en la composición; la velocidad de circulación de  
superficies metálicas en la composición; la extensión en  
la que la composición disuelve a la superficie metálica;  
la edad de la composición; y la extensión en la que el hie-  
rro ferroso tiende a ser oxidado por el aire. Por esta ra-  
20 zón, se ha encontrado más oportuno efectuar ciertas de-  
terminaciones empíricas con respecto a las característi-  
cas de trabajo de procesos específicos, y luego utilizar  
estas determinaciones como orientaciones para ajustar o  
controlar la cantidad de hierro ferroso en exceso que pro-  
25 voca problemas. La información obtenida de estas determi-  
naciones empíricas puede ser utilizada para determinar -  
cuando comienza a acumularse en una excesiva cantidad el

hierro ferroso y qué cantidad de tal agente oxidante deberá ser añadida a la composición.

Naturalmente, la composición de recubrimiento es preparada inicialmente para proporcionar el recubrimiento deseado sobre las superficies metálicas que han de ser recubiertas, y sólo después de que la composición de recubrimiento ha sido utilizada ocurre que la concentración de hierro ferroso sube hasta el punto en que comienzan a sufrir la calidad o el espesor del recubrimiento. Así es preferible preparar una composición de recubrimiento que formará el recubrimiento deseado sobre al menos la primera superficie que ha de ser recubierta, teniendo en cuenta todos los otros parámetros de trabajo del proceso, y después de ello, durante el tratamiento de una sucesión de superficies metálicas, añadir agente oxidante a la composición de recubrimiento utilizada en una cantidad suficiente para devolver el nivel de hierro ferroso a su valor original en la composición de recubrimiento no utilizada. Con el fin de hacer esto, es deseable tener algún medio conveniente de vigilar el nivel de hierro ferroso en la composición de recubrimiento.

Un modo ilustrativo de vigilar la acumulación de cantidades excesivas de hierro ferroso consiste en medir el potencial redox de la composición. Se hace observar que en la composición antes descrita está presente un par de oxidación/reducción. Se puede utilizar cualquier instrumento apropiado que sea capaz de medir una diferencia

de potencial en milivoltios.

Por ejemplo, se puede utilizar un potenciómetro que tenga una celda de calomelanos, u otra celda de referencia apropiada, y un electrodo de platino.

5            Los electrodos son puestos en contacto con la -  
composición y se mide el potencial eléctrico entre los -  
dos electrodos. En la utilización de tal aparato se ha ob-  
servado que cuando la composición esté siendo utilizada y  
se acumula hierro ferroso, tiende a disminuir la lectura  
10            en milivoltios del instrumento. Correspondientemente, pa-  
ra cualquier aplicación particular, la lectura en milivol-  
tios puede ser relacionada con el momento opuesto en que  
se forman recubrimientos de espesor inapropiado. En efec-  
to, se puede determinar el margen de lecturas de milivol-  
15            tios de una composición que trabaja satisfactoriamente y  
se pueden adoptar medidas para mantener la lectura en mi-  
livoltios dentro del margen deseado añadiendo a la compo-  
sición un agente oxidante para el hierro ferroso. Cuando  
se añade el agente oxidante, aumenta la lectura en mili-  
20            voltios.

En un procedimiento que utiliza una composición  
acuosa de recubrimiento que contiene 190 g/l de latex de  
estireno-butadieno (que contiene aproximadamente 54% de  
sólidos), 3 g/l de fluoruro férrico y 2,3 g/l de ácido -  
25            fluorhídrico el potencial redox de la composición recién-  
tamente preparada medido utilizando un potenciómetro que  
tiene una celda de referencia de calomelanos y un electrodo

do de platino, se encuentra en la región de 350 milivoltios. Se ha encontrado que es ventajoso mantener el potencial redox de esta composición de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento en el margen de 250 a 400 milivoltios por la adición de cantidades apropiadas de material oxidante. Se prefiere mantener el potencial redox de esta composición de recubrimiento en el margen de 300 a 400 milivoltios, y del modo mas deseable en aproximadamente 350 milivoltios que es el potencial redox inicial.

10            Puede utilizarse cualquier agente oxidante que no afecte sustancialmente de modo desfavorable a la operación de recubrimiento. Se prefiere particularmente la utilización de peróxido de hidrógeno. Este realiza rápidamente su función oxidante y forma agua, que es un constituyente de la composición. Desde luego, la cantidad de agente oxidante a añadir dependerá de la cantidad de hierro ferroso que haya de ser oxidado. Esta puede ser determinada con facilidad para cualquier operación específica de recubrimiento. Dependiendo de la aplicación específica implicada, el agente oxidante puede ser añadido periódica o continuamente.

20            Después de contacto con la composición de recubrimiento, la superficie metálica recubierta puede ser sometida a otras operaciones de tratamiento adicionales que sean conocidas. Tales operaciones se describen brevemente en lo que sigue.

25            El enjuagado con agua de la superficie recubierta, después de haber sido retirada ésta de la composición y antes

de que tenga lugar un secado significativo, es eficaz para -  
eliminar desde ella residuos tales como ácidos y otros ingre  
dientes del baño que se adhieran a la superficie recubierta.  
Si se deja que tales residuos permanezcan sobre la superficie  
5 recubierta, éstos pueden cambiar o afectar desfavorablemente  
la calidad del recubrimiento. Para una aplicación específica,  
puede efectuarse una determinación de si los residuos provo-  
can efectos desfavorables que no sean tolerables. Si lo hacen,  
deberán ser eliminados, por ejemplo, enjuagando con agua meg-  
10 diente agua corriente o desionizada. Si no lo hacen, se pued-  
de evitar esta operación de eliminados.

Si se desea, las propiedades de resistencia a la cor  
rosión de la superficie recubierta pueden ser mejoradas poniend  
do en contacto la superficie recubierta con una solución de -  
15 enjuagado acuosa y ácida que contenga cromo hexavalente. Tal-  
es soluciones de enjuagado pueden ser preparadas a partir -  
de trióxido de cromo o una sal de dicromato o cromato soluble  
en agua, por ejemplo sales de amonio, sodio y potasio. También  
se puede utilizar una composición de cromo obtenida tratando  
20 una solución acuosa concentrada de ácido crómico con formal-  
dehido para reducir una porción del cromo hexavalente. Este  
tipo de composición de enjuagado, que está descrita en la pat  
tente de los Estados Unidos número 3.063.877, de Schiffman, -  
contiene cromo en su estado hexavalente y cromo reducido en  
25 solución acuosa. Se ha informado también que la resistencia  
al agua y a la pulverización salina de una composición resin-  
nosa fusionada puede ser mejorada poniendo en contacto el rg

cubrimiento no fusionado con una solución, preferiblemente una solución acuosa, de ácido fosfórico (véase la patente de los Estados Unidos número 3.647.567). La cantidad recomendada de ácido fosfórico en la solución es de aproximadamente 0,25 a -  
5 aproximadamente 7% en peso basado en el peso total de la solución.

Después de cualesquiera operaciones de enjuagado empleadas después de haberse retirado la superficie recubierta desde la composición, el recubrimiento deberá ser secado. La  
10 fusión del recubrimiento resinoso lo hace continuo, mejorando de esta manera su resistencia a la corrosión y su adherencia a la superficie metálica situada debajo.

Las condiciones en las que se lleva a cabo la operación de secado y/o de fusión depende en cierto grado del tipo de resina empleada. En general, se requerirá calor para fundir la resina. Se ha observado que las propiedades de resistencia a la corrosión de recubrimientos fusionados a temperatura elevada son mejores que las de recubrimientos que han sido secados en aire. No obstante, existen aplicaciones en que  
15 se pueden utilizar satisfactoriamente recubrimientos secados en aire. La fusión del recubrimiento deberá ser llevada a cabo por debajo de temperaturas que den lugar a que se degrade el recubrimiento resinoso. Condiciones ilustrativas utilizadas para fundir recubrimientos producidos de acuerdo con el  
20 presente invento son temperaturas dentro del margen de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C durante períodos de tiempo dentro del margen de aproximadamente 10 a aproximadamente

30 minutos, dependiendo de la masa de la parte recubierta. Un  
Secado en estufa del recubrimiento durante un cierto periodo  
de tiempo hasta que la superficie metálica haya alcanzado la  
temperatura del ambiente calentado, ha sido utilizado de mane  
5 ra eficaz.

#### EJEMPLOS

Los Ejemplos siguientes son ilustrativos de la prác  
tica del presente invento.

Las composiciones de recubrimiento básicas utiliza  
10 das en todos los ejemplos fueron preparadas combinando

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidades</u>
latex que contiene aproximadamente 54% de sólidos	190 g
fluoruro férrico	3 g
15 ácido fluorhídrico	2,3 g
dispersión de pigmento negro	5 g
agua	hasta formar 1 litro

La resina del latex utilizado en la composición an  
tes mencionada comprendía aproximadamente 62% de estireno, -  
20 aproximadamente 30% de butadieno, aproximadamente 5% de clg-  
ruro de vinilideno y aproximadamente 3% de ácido metacrílico.  
Una película formada a partir de la resina es soluble en clg  
robenceno a reflujo en una extensión de aproximadamente 13%.  
El hecho de que la resina está reticulada es indicado por su  
25 insolubilidad en una extracción Soxhlet con clorobenceno. El  
contenido soluble en agua del latex es de aproximadamente 2%  
basado en el peso de resina secada, comprendiendo el conteni  
do soluble en agua aproximadamente 10% de fosfato de sodio,

aproximadamente 13% de oleoil-isopropanolamido-sulfosuccinato de sodio y aproximadamente 75% de dodecilbencenosulfonato de sodio, siendo el ingrediente mencionado en primer término un agente tamponador utilizado para preparar el latex, y siendo emulsificadores los 2 últimos ingrediente mencionados. El pH del latex era de aproximadamente 7,8 y la tensión superficial del mismo de aproximadamente 45-50 dinas/cm. El tamaño medio de partículas de la resina era de aproximadamente 2.000 A.

La dispersión de pigmento negro utilizada en la --  
composición antedicha es una dispersión acuosa que tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente 36%. El negro de humo constituye aproximadamente 30% de la dispersión. Esta tiene un pH de aproximadamente 10-11,5 y una densidad específica de aproximadamente 1,17. La dispersión contiene un agente dispersante no iónico para los sólidos, y es vendida bajo la marca Aquablak 115.

Las superficies metálicas recubiertas con la composición eran paneles de acero laminados en frío no pulimentados (paneles Q) de 75 mm x 100 mm. Todas las superficies metálicas fueron limpiadas con un agente limpiador alcalino - convencional y enjuagadas con agua antes de ser recubiertas.

Se utilizó un potenciómetro que tenía una celda de calomelanos y un electrodo de platino para vigilar la acumulación de hierro ferroso en la composición antedicha según se iba utilizando ésta para recubrir paneles. La lectura en milivoltios para la composición recientemente preparada fué de - aproximadamente 350. Los paneles fueron sumergidos en la com

posición durante aproximadamente 90 segundos, uno tras de --  
otro. La siguiente Tabla muestra los espesores de recubrimien  
tos formados sobre los paneles con diferentes lecturas en mi  
livoltios.

5	<u>Lectura en mi livoltios</u>	<u>Espesor de recubrimiento en milímetros</u>
	219	0,03125 - 0,035
	107	0,025
	64	0,01875 - 0,020

10 Tal como puede verse en la anterior Tabla, según --  
disminuía el potencial redox de la composición (evidenciando  
una acumulación de hierro ferroso en la composición), la com  
posición utilizada formaba recubrimientos más delgados.

En otra serie de ensayos, la cantidad de metal di  
15 suelta desde los paneles fué determinada periódicamente según  
eran recubiertos paneles en la composición. La composición --  
disolvió sustancialmente la misma cantidad de metal desde di  
versos paneles recubiertos en la composición cuando las lec  
turas en milivoltios estaban dentro del margen de aproxima  
20 damente 300 a aproximadamente 400. (La cantidad de metal disuel  
to era de aproximadamente 269 a aproximadamente 323 mg/m<sup>2</sup> por  
minuto). No obstante, según eran tratados paneles adicionales  
con la composición, y con una lectura en milivoltios de apro  
ximadamente 200, la velocidad de disolución de metal disminu  
25 yó a algo por debajo de 215 mg/m<sup>2</sup> por minuto. Según eran tra  
tados paneles adicionales a través de la composición, la lec  
tura en milivoltios disminuyó a aproximadamente 67, con cuyo  
valor la cantidad de metal disuelto desde el panel era de --

146,4 mg/m<sup>2</sup> por minuto. Esto es ilustrativo del modo en que la acumulación de hierro ferroso hace disminuir la velocidad con la que es disuelto metal por la composición.

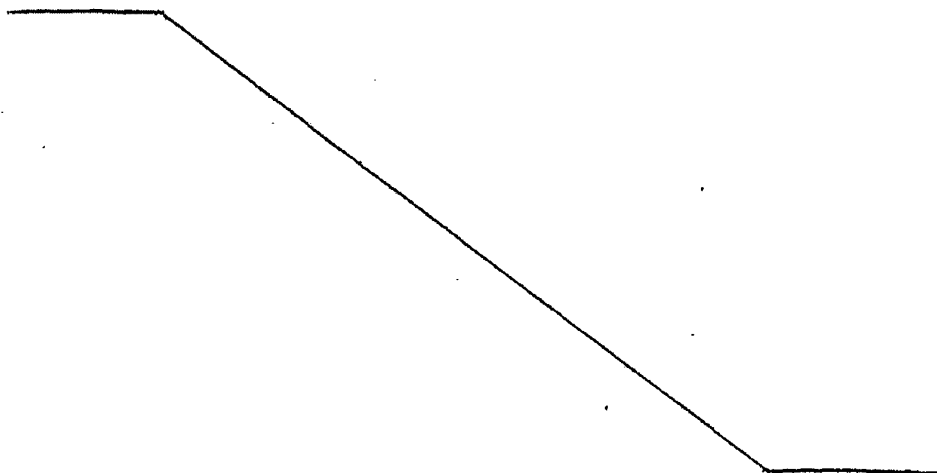
5 En otra serie de ensayos, paneles de metal fueron tratados a través de la composición, y con una lectura en milivoltios de 47, se observó que la superficie de la composición estaba cargada con partículas a modo de grava. Dichas partículas estaban presentes también sobre la superficie de un panel recubierto. La utilización adicional de la composición 10 ción 12, con cuyo valor fué rota la dispersión de resina de la composición.

En otra serie de ensayos se observó que podrían -- producirse recubrimientos con excelente calidad y de espesor uniforme cuando la lectura en milivoltios de la composición 15 fuera de aproximadamente 300 o superior. Cuando el potencial redox descendió por debajo de aproximadamente 300 milivoltios la composición comenzó a formar recubrimientos más delgados. Correspondientemente, se utilizó una composición recientemente preparada para recubrir paneles. Cuando el potencial redox 20 de la composición se aproximó a 300 milivoltios, se añadió a la composición una solución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 0,004 ml. Esto elevó el potencial redox de la composición a aproximadamente 350. Se obtuvieron recubrimientos de excelente calidad y de espesor 25 uniforme cuando paneles adicionales fueron recubiertos con la composición.

Deberá apreciarse a partir de la descripción anterior

que el presente invento tiene aplicabilidad particular a un sistema de recubrimiento del siguiente tipo. La composición incluye, o es preparada a partir de, una sal metálica, cuyo catión es capaz de existir en una forma de valencia inferior.

5 La composición incluye también un ácido el cual, juntamente con dicha sal metálica, es capaz de disolver metal desde una superficie metálica sumergida en dicha composición en cantidades suficientes para hacer que las partículas de resina - dispersadas en la composición se depositen sobre la superficie  
10 cie de una manera tal que se forme un recubrimiento resinoso que crezca con el tiempo. En el proceso de formación de recubrimiento, el catión de la sal metálica es reducido a su forma de valencia inferior. La superficie metálica genera iones metálicos, según es oxidada por la acción química del ácido  
15 y de la sal, los cuales iones metálicos son capaces de ser oxidados a un estado de valencia más elevado y a una forma que no afecte desfavorablemente al proceso de recubrimiento. Los iones metálicos son oxidados de este modo añadiendo a la composición un material capaz de oxidarlos.



### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie metálica por inmersión de la superficie metálica en una composición de recubrimiento que comprende una dispersión de partículas de un material orgánico formador de recubrimientos en una fase acuosa, ácida, durante la cual inmersión iones metálicos, en un estado de valencia baja pero capaces de existir en un estado de valencia más alta, - son disueltos desde la superficie metálica hasta dentro de - la composición de recubrimiento por la acción química de la composición de recubrimiento e inestabilizan a la dispersión del material formador de recubrimiento adyacentemente a la - superficie metálica sumergida para formar sobre ella un recubrimiento orgánico, cuyo peso o espesor aumenta con el tiempo de inmersión, y en el cual proceso los iones metálicos en el estado de valencia baja tienden a acumularse en concentración cuando la composición está siendo utilizada para recubrir superficies metálicas adicionales, caracterizado porque para mantener la eficacia de la composición de recubrimiento cuando una sucesión de superficies metálicas están siendo recubiertas la cantidad de metal disuelto en el estado de baja valencia presente en la composición de recubrimiento es mantenida en un nivel apropiado para el deseado peso o espesor de recubrimiento teniendo en cuenta los parámetros de trabajo del proceso y por debajo del punto en el que la composición de recubrimiento como un conjunto se hace inestable, por medio de la adición a la composición de recubrimiento de un me-

terial oxidante capaz de oxidar iones metálicos disueltos en el estado de valencia baja hasta el de valencia más alta, siendo la cantidad añadida de material oxidante la necesaria para mantener la concentración de iones metálicos disueltos en el estado de valencia baja en el nivel deseado.

2.- Procedimiento para formar un recubrimiento auto depositado sobre una superficie metálica por inmersión de la superficie metálica en una composición acuosa de recubrimiento que comprende partículas de resina sólidas dispersadas, una sal metálica y un ácido, durante la cual inmersión iones metálicos en un estado de valencia baja, pero capaces de existir en un estado de valencia más alta, son disueltos desde la superficie metálica hasta dentro de la composición de recubrimiento e inestabilizan a la dispersión del material formador de recubrimiento adyacentemente a la superficie metálica sumergida para formar sobre ella un recubrimiento orgánico cuyo peso o espesor aumenta con el tiempo de inmersión, caracterizado porque para mantener la eficacia de la composición de recubrimiento cuando una sucesión de superficies metálicas están siendo recubiertas la cantidad de metal disuelto en el estado de valencia baja presente en la composición de recubrimiento es vigilada y mantenida en un nivel apropiado para el deseado peso o espesor de recubrimiento teniendo en cuenta los parámetros de trabajo del proceso y por debajo del punto en el cual la composición de recubrimiento como un conjunto se hace inestable, por la adición a la composición de recubrimiento de la cantidad de un material oxidante efi-

caz para oxidar el metal disuelto en el estado de valencia -  
baja, presente en cantidad en exceso sobre el nivel deseado,  
hasta el estado de valencia más alta.

3.- Procedimiento para aplicar un recubrimiento auto  
5 depositado sobre una superficie ferifera por inmersión de la  
superficie en una composición de recubrimiento acusada y áci  
da que comprende partículas de resina dispersadas, fluoruro  
férico y ácido fluorhídrico para formar un recubrimiento auto  
depositado con el peso o espesor deseado, caracterizado porque  
10 para mantener la eficacia de la composición de recubrimiento  
cuando una sucesión de superficies ferríferas están siendo tra  
tadas la cantidad de hierro ferroso disuelto presente en la  
composición de recubrimiento es vigilada y mantenida en un -  
nivel apropiado para el deseado peso o espesor de recubrimien  
15 to teniendo en cuenta los parámetros de trabajo del proceso  
y por debajo del punto en el que la composición de recubri--  
miento como un conjunto se hace inestable por la adición a -  
la composición de recubrimiento de la cantidad de un material  
oxidante eficaz para oxidar hierro ferroso, presente en can-  
20 tidad en exceso sobre el nivel deseado, para formar hierro -  
férico.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las pre-  
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad  
de metal disuelto en el estado de valencia baja presente en  
25 la composición de recubrimiento es vigilada por medición del  
potencial redox de la composición de recubrimiento.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de material oxidante añadido es suficiente para devolver el nivel de metal disuelto en el estado de valencia baja, medido preferiblemente como el potencial redox de la composición de recubrimiento al nivel en la composición de recubrimiento no utilizada antes de la inmersión de la primera superficie metálica.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el material oxidante es peróxido de hidrógeno.

7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando la composición de recubrimiento comprende 190 g/l de un latex de estireno/butadieno que contiene 54% de sólidos, 3 g/l de fluoruro férrico y 2,3 g/l de ácido fluorhídrico se añade peróxido de hidrógeno en lo necesario durante el proceso para mantener el potencial redox de la composición de recubrimiento en el margen de 250 a 400 mV medido utilizando un potenciómetro con un electrodo de platino y una celda de referencia de calomelanos.

8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el potencial redox de la composición de recubrimiento es mantenido en el margen de 300 a 400 milivoltios.

9.- PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO ORGANICO A UNA SUPERFICIE METALICA POR INMERSION DE LA SUPERFICIE METALICA EN UNA COMPOSICION DE RECUBRIMIENTO.

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

Madrid, 27 Agosto 1976

CARLOS FERNANDEZ CAUSIAS  
P.P.

