

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1978

19	ES	21	NUMERO 1167469	20	A1
22	FECHA DE PRESENTACION 1. MARZO 1.978				

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria adjunta.

MNL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	658.809		17 Febrero 1.976		U.S.a.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B05D		456.018 del 17 de Febrero de 1.977

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DE UN SUBSTRATO METALICO.

71	SOLICITANTE (S)
	FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Suite 300W, Parklane Towers West, One Parklane Boulevard, Dearborn Michigan. ESTADOS UNIDOS.

72	INVENTOR (ES)
	Robert Arthur Swider y Gordon Gashy Strosberg.

73	TITULAR (ES)
	FORD MOTOR COMPANY

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un proceso de coagulación para revestir diversos subs-
tratos con resinas orgánicas, que pueden estar mezcladas
con partículas reactivas o no reactivas. El proceso consis-
5 te en: (A) comunicar al substrato que ha de ser revestido
una superficie de un compuesto coagulante seco y (B) exponer
dicho substrato a un baño acuoso que comprende un material
orgánico formador de película, del cual por lo menos el 50 %
en peso es un formador de película orgánico, químicamente
10 ionizable que (i) contiene como mínimo 12 átomos de carbono
por molécula; (ii) está por lo menos parcialmente ionizado
de manera que es sustancialmente soluble en dicho baño acuo-
so y (iii) se coagula en presencia de dicho compuesto coagu-
lante.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

15 Esta memoria se refiere a un proceso de revestimiento
por coagulación, que es útil para la aplicación de revesti-
mientos a diversos substratos.

20 Más especialmente, el procedimiento se refiere a la
deposición de resinas orgánicas, que pueden estar mezcladas
con partículas reactivas o no reactivas, por coagulación so-
bre la superficie de diversos substratos, seguido de curado,
envejecimiento y otros tratamientos para obtener las propie-
dades deseadas en el revestimiento. El procedimiento puede
25 ser empleado para obtener numerosos tipos de revestimientos
sobre muchos substratos o artículos diferentes. Por ejemplo,
pueden aplicarse revestimientos para: (1) aumentar la resis-
tencia a la corrosión y a la oxidación, a temperaturas ambien-
tes y elevadas, de los substratos metálicos tales como pie-
zas para motores de turbina, componentes del tren de escape
30

1 de los automóviles y componentes del interior y exterior de
los automóviles; (2) reducir o eliminar la permeabilidad al
agua y/o a los disolventes de materiales porosos como made-
5 ra, cerámica no vidriada, papel y tejidos; (3) mejorar la
resistencia a los disolventes de las superficies orgánicas;
(4) aumentar el valor decorativo de las superficies metálicas
y no metálicas, por ejemplo en el interior y en el exterior
de los automóviles; (5) comunicar aislamiento eléctrico a las
superficies conductoras; (6) proporcionar superficies conduc-
10 toras sobre substratos no conductores; (7) proporcionar lubri-
cantes sobre superficies metálicas y no metálicas tales como
revestimientos lubricantes de grafito para artículos forjados
y (8) proporcionar revestimientos vítreos resistentes a los
ácidos y a los álcalis para artículos tales como calentadores
15 de agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Son conocidos en la técnica los métodos de revesti-
miento de superficies por coagulación de dispersiones acuosas,
ácidas y alcalinas, de partículas poliméricas. Como métodos
20 representativos del revestimiento por coagulación a partir de
una solución acuosa ácida citaremos los descritos en las pa-
tentes estadounidenses 3.709.743 y 3.791.431. En esta última
se describe un método en el que se aplica un revestimiento
orgánico a una superficie metálica, por inmersión de la super-
25 ficie en una composición acuosa ácida de revestimiento que
contiene partículas de un material orgánico formador de recu-
brimientos. El material orgánico puede estar en forma disuel-
ta, emulsionada o dispersa. La composición de revestimiento
es ácida como resultado de la inclusión de un agente oxidante
30 ácido, tal como un ácido mineral. Este agente oxidante ácido

1 ataca al substrato metálico produciendo la disolución de
iones metálicos desde la superficie. Estos iones hacen que
el material formador del revestimiento sea inestable en la
región próxima a la superficie y, como resultado de ello,
5 se deposite sobre esta última. Uno de los problemas con es-
te tipo de proceso es que la composición de revestimiento
suele volverse inestable a medida que se acumulan los iones
metálicos por el uso repetido. La patente n° 3.791.431 tra-
ta de solucionar este problema eliminando los iones metáli-
10 cos de la composición o agregando un material que vuelve
inócuos a los iones metálicos. Naturalmente, la necesidad
de esta operación adicional complica el proceso y añade un
nuevo parámetro que debe ser seguido y controlado durante el
proceso.

15 El procedimiento de la patente estadounidense número
3.709.743, que es similar al procedimiento antes descrito,
también emplea un ácido oxidante que ataca a un substrato me-
tálico, provocando la formación de iones metálicos que, a su
vez, producen la coagulación de un revestimiento orgánico.
20 Por lo tanto, presenta los mismos inconvenientes en relación
con la acumulación de iones metálicos. El procedimiento de
la patente 3.709.743 también emplea un baño acuoso que con-
tiene una emulsión, estabilizada por un agente tensoactivo
aniónico, de la composición resinosa sintética formadora de
25 película y, como resultado de ello, adolece de algunas otras
graves deficiencias que son tratadas más a fondo en la discu-
sión de los métodos de coagulación con baño alcalino de la
técnica anterior, presentada más adelante. Naturalmente, tam-
bién se observará que las dos realizaciones de baños ácidos
30 descritas en las patentes antes citadas solamente son útiles

1 para recubrir ciertos substratos metálicos. También debe
observarse que estos dos procedimientos de la técnica ante-
rior son inadecuados para la aplicación de los revestimien-
tos de aluminuro debido a la presencia de ácidos oxidantes
5 fuertes.

Muchas referencias de la técnica anterior describen
la aplicación de revestimientos como látex naturales o látex
sintéticos por coagulación a partir de dispersiones acuosas
alcalinas o partículas esencialmente insolubles. Las patentes
10 estadounidenses 3.411.982 y 3.856.561 describen procedimien-
tos que son representativos de estos procesos en baños alca-
linos. Estos procedimientos implican la deposición de látex
sintéticos, que pueden contener pequeñas cantidades de ácido
acrílico o metacrílico y que pueden ser utilizados solos o
15 en combinación con estireno, poliestireno, poli(cloruro de
etileno), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilide-
no) y resinas de poliacrilato y copolímeros de cloruro de vi-
nilo/acrilato de butilo, por desestabilización polivalente
de los polímeros estabilizados. En ese procedimiento, los po-
20 límeros son aniómicamente estabilizados o son estabilizados
con agentes tensoactivos aniónicos en combinación con agentes
tensoactivos no iónicos o productos de reacción de éstos.
También se agregan en algunos casos álcalis solubles como hi-
dróxido potásico o hidróxido amónico, para controlar el pH
25 y/o para ayudar al estabilizante en la producción de emulsio-
nes de las partículas en el agua.

La presencia de estos agentes tensoactivos aniónicos
y no iónicos o de mezclas de agentes tensoactivos no iónicos
y aniónicos o de productos de reacción de estos mismos, pue-
30 de ejercer un efecto perjudicial sobre las propiedades finales

1 de los revestimientos de polímeros coagulados por acumula-
ción en el baño y/o en la película coagulada. Otro inconve-
niente de estos procedimientos es la tendencia de las emul-
siones a ser inestables en presencia de sustancias química-
5 mente reactivas, tales como los pigmentos que liberan iones
a la solución y producen la coagulación del formador de pelí-
cula disperso. Todavía otro inconveniente de estos procedi-
mientos es que los látex dispersos presentan tendencia a hin-
charse en presencia de diversos disolventes.

10

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

15

El procedimiento mejorado de esta invención, que su-
pera las deficiencias de las técnicas anteriores, implica la
coagulación controlada de polímeros solubles en agua, si se
desea junto con pigmentos que pueden ser inertes o química-
mente reactivos. La coagulación o desolubilización del polí-
mero químicamente soluble o solubilizado se efectúa como re-
sultado del contacto del polímero con un compuesto coagulan-
te que se aplica al substrato que ha de ser revestido, antes
de exponer el substrato al baño acuoso que contiene el polí-
20 mero.

20

El procedimiento mejorado presenta muchas ventajas,
entre las que se encuentran las siguientes:

25

1. Un alto grado de estabilidad del baño;
2. Uniformidad y homogeneidad de la película coagulada;
3. Eliminación del uso de estabilizantes aniónicos o no ióni-
cos o de los productos de reacción de éstos y/o de mezclas
de dichos estabilizantes, para obtener dispersiones de po-
limeros en agua;
4. Control mejorado del espesor de la película;
- 30 5. Minimización del hinchamiento del polímero, evitando así

30

- 1 la coagulación por deshidratación;
- 5 6. Minimización de la coagulación por pigmentos reactivos tales como polvos de aluminio finamente dividido, platino catalítico, extendedores de pigmento de plomo, silicatos y boratos alcalino-térreos, etc;
- 10 7. Protección mejorada contra la corrosión para las superficies metálicas, especialmente cuando los polímeros son:
- 15 (a) coagulados en forma de mezcla de pigmentos inhibidores de la corrosión y extendedores pigmentarios cuando la resina constituye la mayor parte de dichas mezclas (comúnmente denominadas pinturas); (b) coagulados sobre superficies metálicas en forma de una mezcla de una cantidad minoritaria de polímero y una cantidad mayoritaria de pigmentos metálicos y tratados térmicamente a una temperatura inferior al punto de fusión de las partículas metálicas, en una atmósfera esencialmente inerte para dichas partículas, para vaporizar o degradar térmicamente al polímero de manera que las partículas metálicas puedan ser calentadas después de manera que reaccionen con el substrato metálico y lo modifiquen; (c) coagulados en forma de una mezcla de una cantidad minoritaria de polímero y una cantidad mayoritaria de una frita refractaria o esmalte cerámico y tratados térmicamente en una atmósfera oxidante, a temperaturas superiores al punto de vaporización o degradación
- 20 térmica del polímero, de manera que las partículas de frita puedan ser después fusionadas con dicho substrato metálico para formar un revestimiento adherente ácido, alcalino, resistente a las temperaturas elevadas o eléctricamente resistente, dependiendo de las características de la
- 25 frita;
- 30

- 1 8. Impermeabilidad al agua mejorada de las superficies poro-
sas tales como madera (estratificada o no estratificada),
por coagulación de un revestimiento constituido por una
mezcla de una cantidad mayoritaria de polímero y una can-
5 tidad minoritaria de pigmentos, de manera que, cuando es-
tos revestimientos se calientan por debajo del punto de
inflamación térmico del artículo revestido y esencialmente
a la temperatura de curado del revestimiento coagulado,
se forma un revestimiento adherente y resistente al agua y
10 9. Limita el uso de ácidos minerales oxidantes y reductores,
tóxicos y/o corrosivos, como los ácidos clorhídrico, sul-
fúrico, nítrico, crómico, fluorhídrico, bromhídrico, oxi-
cloroacético, cloroacético, etc y de ácidos orgánicos de
bajo peso molecular, como coagulantes.

15 Estas y otras ventajas resultarán más evidentes des-
pués de leer la siguiente descripción detallada de la inven-
ción.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 El procedimiento reivindicado en esta memoria se re-
fiere a un procedimiento de revestimiento que consiste en:
(A) comunicar al substrato que ha de ser revestido una super-
ficie de un compuesto coagulante seco y (B) exponer dicho
substrato a un baño acuoso que comprende un material orgánico
formador de película, del que por lo menos el 50 % en peso
25 es un formador de película orgánico, químicamente ionizable
que (i) contiene como mínimo 12 átomos de carbono por molécu-
la; (ii) está por lo menos parcialmente ionizado de manera que
es sustancialmente soluble en dicho baño acuoso y (iii) se coa-
gula y se deposita en presencia de dicho compuesto coagulante.

30 En una realización preferida del procedimiento, el com

1 puesto coagulante empleado tiene un pH inferior a 7,0 y el
formador orgánico de película es una resina sintética de
ácido policarboxílico que (i) está por lo menos parcialmen-
te neutralizada con una base soluble en agua, (ii) ventajo-
5 samente tiene un peso equivalente eléctrico comprendido en-
tre 1000 y 20.000 aproximadamente y (iii) ventajosamente tie-
ne un índice de acidez comprendido entre 30 y 300 aproxima-
damente.

10 En una segunda realización preferida del procedimien-
to, el compuesto coagulante empleado tiene un pH superior a
7,0 y el formador orgánico de película está seleccionado en-
tre monómeros básicos y resinas con uno o más nitrógenos en
su estructura molecular y está por lo menos parcialmente
neutralizado con un compuesto ácido soluble en agua (entre
15 los que se incluyen los compuestos que pueden producir un
compuesto ácido cuando reaccionan con una resina básica).

Compuestos coagulantes

20 De acuerdo con el procedimiento de la invención, el
substrato que ha de ser revestido se provee primero de una
superficie de un compuesto coagulante seco. Esto puede con-
seguirse de diversas formas que resultarán evidentes a los
expertos en este campo. Por ejemplo, puede disolverse el com-
puesto o la mezcla de compuestos en disolventes volátiles
adecuados o en mezclas de dichos disolventes adecuados (v.g.
25 agua, alcoholes, acetonas, cellosolves, etc) y aplicarse des-
pués la solución al substrato por medios conocidos como inmer-
sión, a rodillo, por pulverización, etc. El substrato revesti-
do se seca después para eliminar el o los disolventes voláti-
les, dejando así un revestimiento superficial de compuesto
30 coagulante seco. Si se desea, la solución de compuesto puede

1 incluir agentes acondicionantes, solubles o parcialmente
insolubles, como celulosa, acetatos de celulosa, silicatos
coloidales, polivinilpirrolidonas, etc, para promover la
aplicación uniforme del compuesto sobre el substrato. En ge-
5 neral, el compuesto coagulante constituye aproximadamente
entre el 1 y el 40 % del peso de dicha solución. La superfi-
cie de compuesto coagulante también puede ser proporcionada,
por ejemplo, por aplicación del compuesto o de la mezcla de
compuestos en forma seca en combinación con agentes acondi-
10 cionantes, si son necesarios, tales como óxido de aluminio
finamente dividido, sílice, mica, vidrio, etc, para promover
la aplicación uniforme del o de los compuestos sobre la su-
perficie, por cualquier técnica conocida con anterioridad,
tal como inmersión en seco, chorreo, esmerilado superficial,
15 lecho fluidificado, etc. A título de otro ejemplo, el compues-
to coagulante puede ser formado sobre la superficie del subs-
trato por aplicación a este último de un material que reac-
cione con la superficie del substrato o la modifique de algu-
na otra manera para formar una superficie de compuesto coagu-
20 lante.

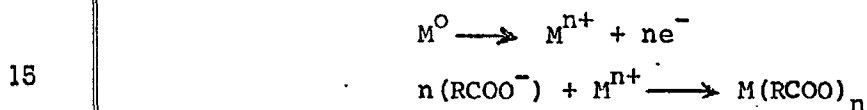
Como ya se ha dicho, cuando el formador orgánico de
película es una resina sintética de un ácido policarboxílico,
el compuesto coagulante debe tener un pH inferior a 7,0. El
compuesto coagulante preferido para uso en esta realización
25 del procedimiento es una sal. Las sales preferidas son las
de los metales polivalentes. Se prefieren las sales de meta-
les divalentes como magnesio, los alcalino-térreos, cinc, co-
bre, cobalto, cadmio, hierro ferroso, plomo, níquel y manga-
neso pero también pueden utilizarse las sales de los metales
30 polivalentes como aluminio, hierro férrico, antimonio, cromo,

1 molibdeno, estaño, torio y circonio. En general, los más
útiles son los cloruros y nitratos de estos metales debido a
su disponibilidad y a su gran solubilidad en agua y en los
disolventes orgánicos pero los bromuros, yoduros, fluoruros,
5 cloratos, bromatos, percloratos, sulfatos, persulfatos, tio-
sulfatos, permanganatos, cromatos, hipofosfitos, tiocianatos,
nitritos, acetatos, formiatos, oxalatos, etc, de algunos de
los metales son suficientemente solubles para merecer consi-
deración. De todas las sales mencionadas, se prefieren las
10 sales de los metales de la primera serie de transición, sien-
do el más preferido el níquel. Las sales también son preferi-
blemente sales de ácidos fuertes, es decir, de pH inferior
a 4,5 y todavía mejor presentan un pH comprendido entre 3,5
y 4,5. Una lista de sales ideales para uso en esta realiza-
15 ción y su pH (solución acuosa al 10 % en peso) es la si-
guiente:

Fórmula	pH. (solución acuosa al 10 % en peso)
NiCl ₂ .6H ₂ O (cloruro de níquel)	4,0
CuCl ₂ .2H ₂ O (cloruro cúprico)	3,6
20 CoCl ₂ .6H ₂ O (cloruro cobaltoso)	4,5
CuNO ₃ .6H ₂ O (nitrato cúprico)	4,0
NiNO ₃ .6H ₂ O (nitrato de níquel)	4,0
CuSO ₄ .5H ₂ O (sulfato cúprico)	4,0
25 ZnCl ₂ .6H ₂ O (cloruro de cinc)	4,0

En esta realización del procedimiento, otro método
preferido de formar la sal metálica cuando el substrato es
un metal consiste en aplicar un ácido que reaccionará con el
metal para formar una sal metálica. Estos ácidos pueden ser
los ácidos fórmico, acético, oxálico, clorhídrico y sulfúrico
30 y preferiblemente son ácidos minerales fuertes.

1 En el transcurso del procedimiento de coagulación de
esta realización, el hidrato de sal metálica seco, cuando
se moja, forma iones en la interfase de la capa de sal que
reaccionan con el radical ácido policarboxílico de la resina
5 ácida. Se cree que los iones metálicos están libres para
reaccionar con la resina y formar compuestos organometálicos
complejos que, a su vez, coagulan para formar una película
de resina sobre la sal continuamente en reacción (véase
"Electrodeposition of Epoxy Resin on Electrodes of Iron and
10 Platinum", Journal of Paint Technology, vol. 12, n° 515,
Junio 1970). Como se sugiere en la referencia citada, la
coagulación por formación de complejos metálicos puede ocu-
rrir así:



Una reacción secundaria que puede tener lugar en la
interfase del baño de sal y que va posiblemente unida a la
primera reacción es la precipitación de la resina ácida en
una forma ácida, como sigue:



La formación de complejo a través de quelatación y
la formación de otros compuestos complejos de coordinación
pueden desempeñar un importante papel en la primera reac-
ción.

25 Las reacciones antes indicadas son simples sugerencias
relativas al posible mecanismo de coagulación y no de-
ben considerarse como limitaciones del procedimiento de esta
invención.

30 Como también se ha mencionado antes, cuando el forma-
dor orgánico de película está seleccionado entre monómeros

1 y resinas básicos con uno o más átomos de nitrógeno en su
estructura molecular, el compuesto debe tener un pH superior
a 7,0. Los compuestos coagulantes preferidos para uso en es-
ta realización son: una cualquiera o todas las sales solubles
5 de metales alcalino-térreos tales como las sales de sodio,
potasio y litio y/u otras sales de bases fuertes y ácidos
débiles y/o mezclas de dichas sales que presentan en solu-
ción un pH superior a 7,0 y preferiblemente superior a 10,0.
Son ilustrativas de las muchas sales comprendidas dentro de
10 esta categoría y que resultarán evidentes para los expertos
en este campo las siguientes: carbonatos, silicatos, oxala-
tos, salicilatos y formiatos de metales alcalino-térreos,
sodio, potasio y litio.

15 Un segundo tipo preferido de compuesto coagulante
para uso en esta realización del procedimiento son las bases
fuertes, es decir, las que presentan un pH superior a 10,0,
tales como los hidróxidos de metales alcalino-térreos.

Formador de película

20 Todas las realizaciones de la invención emplean un
material orgánico formador de película, del que por lo menos
el 50 % en peso es un formador orgánico de película, quími-
camente ionizable, que (i) contiene como mínimo 12 átomos de
carbono por molécula; (ii) está por lo menos parcialmente
25 ionizado de manera que es esencialmente soluble en dicho ba-
ño acuoso, es decir, es suficientemente soluble para que la
molécula del formador de película se comporte como un poli-
electrolito aniónico (o catiónico, según el caso) bajo la
influencia de una corriente eléctrica continua cuando dicho
baño acuoso se emplea como baño de una célula de electrodepo-
30 sición (en contraste con el comportamiento en forma de coloi-

1 de hidrófilo, v.g. un glóbulo de resina inerte encerrado en una película de jabón y emulsionado) y (iii) se coagula en presencia de dicho compuesto coagulante.

5 El formador orgánico de película utilizado en el procedimiento de esta invención, a diferencia de los formadores de película utilizados en los procedimientos anteriormente descritos donde se utilizan estabilizantes iónicos o no iónicos y/o productos de reacción de estos últimos, es una sal de revestimiento que es esencialmente soluble en agua. En 10 los procedimientos de la técnica anterior antes citados, son necesarios los estabilizantes aniónicos o no iónicos y/o sus productos de reacción para formar emulsiones de partículas discretamente insolubles en agua. Esencialmente, la estabilidad de dichas emulsiones convencionales utilizadas para la coagulación de un revestimiento sobre una superficie es proporcionada por (1) estabilizantes aniónicos (v.g. alquilarilsulfonatos) o jabonosos, que forman una película protectora alrededor de partículas esencialmente insolubles que evitan su coalescencia. Esto mismo ocurre con los estabilizantes no iónicos, a excepción de que estos materiales (v.g. el producto de reacción del óxido de etileno con el alcohol oleílico o con el octilfenoxipolietoxietanol) son 20 utilizados normalmente en combinación con uno o más estabilizantes aniónicos que son sales o sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos, especialmente sulfatos, fosfatos o carboxilatos.

25 En el mecanismo de coagulación de estos métodos convencionales, el ion coagulante actúa sobre los estabilizantes, destruyendo la capa protectora alrededor de las partículas y produciendo su coalescencia. En este proceso, se 30

1 antagoniza al estabilizante. En el proceso de esta invención,
por otra parte, se antagoniza al polímero solubilizado.

5 En la primera realización del procedimiento, antes des-
crita, el compuesto coagulante tiene un pH inferior a 7,0
y el formador orgánico de película es una resina sintética
de ácido policarboxílico que (i) está por lo menos parcial-
mente neutralizada con una base soluble en agua, (ii) venta-
10 josamente tiene un peso equivalente eléctrico comprendido
entre 1000 y 20.000 aproximadamente y (iii) tiene un índice
de acidez entre más de 30 y 300 aproximadamente.

15 El peso equivalente eléctrico de una resina o de una
mezcla de resinas dada es definido aquí como la cantidad de
resina o de mezcla de resinas que se deposita por Faraday
de energía eléctrica introducida bajo las condiciones de ope-
ración indicadas con detalle más adelante. Para este fin,
el valor de un Faraday en culombios es tomado aquí como
20 107,88 (peso atómico de la plata):0,001118 (gramos de pla-
ta depositados por un culombio de una solución de nitrato
de plata) o 96.493. Así, si se transfiere y deposita sobre
el ánodo 0,015 g de revestimiento, del que el 90 % en peso
es la resinaligante de ácido policarboxílico y el resto
es un compuesto amínico utilizado para dispersarlo en el
baño, por culombio introducido en el proceso, el peso equi-
valente eléctrico de la resina es aproximadamente 1303 o
25 $0,015 \times 0,9 \times 107,88 : 0,001118$. A título de nuevo ejemplo,
hemos hallado el peso equivalente eléctrico (de la natura-
leza de un peso equivalente gramo de acuerdo con las leyes
de Faraday) de una resina o mezcla de resinas de ácido po-
licarboxílico particular, sencilla y convenientemente para
30 las condiciones típicas del proceso normalizadas como sigue:

1 Se prepara un concentrado de resina de ácido policarboxílico
a 65,56°C (150°F) mezclando bien 50 g de la resina de áci-
do policarboxílico, 8 g de agua destilada y di-isopropanol-
5 amina en cantidad suficiente para que la dispersión de re-
sina presente un pH de 9,0 o ligeramente menor después de
que el concentrado ha sido reducido a una concentración de
resina del 5 % en peso con agua destilada adicional. A con-
tinuación el concentrado se diluye hasta 1 litro con más agua
destilada para dar una concentración de resina del 5 % en la
10 dispersión resultante. (Si se ha utilizado un ligero defecto
de la amina y el pH de la dispersión es inferior a 9,0, el
pH se lleva a 9,0 con diisopropanolamina adicional). La dis-
persión se vierte en un depósito metálico, cuyas paredes más
anchas son esencialmente paralelas a las superficies de un
15 delgado ánodo metálico, sobresaliendo 2,54 cm de dicha super-
ficie. El tanque está cableado como cátodo de corriente con-
tinua y el ánodo de corriente continua es un panel de acero
tarado, de calibre 20, de 10,17 cm (4") de anchura, sumergi-
do en el baño a una profundidad de 7,62 cm (3,5"). A una tem-
20 peratura del baño de 26,67°C (80°F) y mientras el baño es
agitado suficientemente para proporcionar un flujo turbulen-
to, se imprime una corriente continua desde el ánodo al cáto-
do a 100 voltios durante 1 minuto, desde una fuente externa
de energía, se mide la corriente mediante un culombímetro y
25 después se interrumpe. Inmediatamente se saca el panel anódi-
co, se enjuaga con agua destilada, se cuece durante 20 minu-
tos a 176,67°C (350°F) y se pesa. Se supone que toda la ma-
teria volátil, como el agua y la amina, ha sido eliminada de
la película para fines prácticos por la operación de cocido.
30 La diferencia entre el peso tarado del panel limpio y el pe-

1 so final del panel cocido dividida por los culombios de corriente utilizados, multiplicada por 107,88 y dividido todo ello por 0,001118 da el peso equivalente eléctrico de la resina para los fines de esta invención.

5 Las resinas de ácido policarboxílico útiles en el procedimiento son cualesquiera de las resinas de ácido policarboxílico útiles en la electrodeposición de pinturas desde un baño acuoso. Estos materiales ácidos formadores de película son, aunque no exhaustivamente, aceites copulados, como aceite de girasol, aceite de cártamo, perilla, semilla de cáñamo, semilla de nogal, aceite de castor deshidratado, 10 semilla de colza, semilla de tomate, sáballo, maíz, tung, soja, oiticia o similares, siendo los dobles enlaces olefínicos del aceite conjugados, no conjugados o una mezcla de ambas formas, siendo el agente copulante un ácido o anhídrido oxefínico acíclico, preferiblemente anhídrido maleico, pero también ácido crotónico, ácido o anhídrido citracónico, 15 ácido fumárico o un aldehído olefínico acíclico o un éster de un ácido olefínico acíclico tal como acroleína, acetato de vinilo, maleato de metilo, etc o incluso un ácido polibásico como el ácido ftálico o succínico, especialmente aceites glicéridos copulados que después se hacen reaccionar con alrededor de 2 a 25 % en peso de un monómero vinílico 20 polimerizable; ácidos grasos insaturados maleinizados; ácidos resínicos maleinizados, resinas alquídicas, v.g. los productos de esterificación de un poliol con un ácido polibásico, especialmente resinas alquídicas diluídas con aceites secantes de glicéridos; polímeros de aceites secantes hidrocarbureados ácidos como los preparados a partir de copolímeros 25 maleinizados de butadieno y diisobutileno; ácido difenólico 30

1 y resinas poliméricas similares y polímeros y copolímeros
vinilacrílicos con grupos ácidos carboxílicos tales como
copolímeros de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/áci-
do metacrílico, polímeros que contienen ácido acrílico y
5 ácido acrílico sustituido con alquilo inferior (C_1 a C_4),
es decir, los que contienen grupos carboxilo suministrados
por ácidos carboxílicos α, β -insaturados o restos de estos
ácidos, etc.

10 Estas y otras resinas adecuadas están descritas con
detalle en muchas patentes, de las que son ilustrativas las
patentes estadounidenses 3.230.162, 3.335.103, 3.378.477
y 3.403.088.

15 Como se indica en las patentes citadas, la resina
de ácido policarboxílico también puede ser modificada y ex-
tendida de diversas formas sin perturbar sus útiles carac-
terísticas. Así, pueden utilizarse resinas de ácido policar-
boxílico con las que se mezclan resinas fenólicas termoplás-
ticas, no termorreactivas con las resinas de ácido policar-
boxílico, cuyas resinas extendidas se dispersan después en
20 agua con el compuesto amínico polifuncional. Calentando, pre-
feriblemente con agitación, la mezcla de resina de ácido po-
licarboxílico con la resina fenólica durante media hora co-
mo mínimo aproximadamente y de preferencia durante 1 a 2 ho-
ras o más, a una temperatura entre unos 200 y unos 260°C,
25 se obtiene al parecer un enlace químico entre estos dos com-
ponentes y nada de mezcla de resina fenólica libre. Así,
cuando la resina resultante se utiliza en el procedimiento
de esta invención, el revestimiento es esencialmente homogé-
neo y en un baño que contiene la resina resultante no se pro-
duce ninguna acumulación apreciable de cuerpos fenólicos li-
30

1 bres disociados de la resina en un tiempo de operación
apreciable.

5 Otros extendedores adecuados de las resinas de áci-
do policarboxílico son las resinas hidrocarburadas tales
como las de cumarona-indeno, que son generalmente inertes y
termoplásticas y las resinas diolefínicas de petróleo como
las de estructura nafténica o esencialmente nafténica que
son termorreactivas, v.g. las resinas de ciclopentadieno.
10 La adición de resinas como éstas también puede comunicar
una mayor resistencia química a la película curada resultan-
te. También están permitidos otros muchos extendedores re-
sinosos y plastificantes de película de carácter convencio-
nal, v.g. resinas de aminoaldehído, látex de butadieno-esti-
reno, látex de homopolímeros y copolímeros de cloruro de
15 vinilo y cloruro de vinilideno, resinas polietilénicas, re-
sinas fluorcarburadas, resinas de éter glicidílico de bis-
fenol, resinas de diciclodiepoxycarboxilatos, etc con la
condición, sin embargo, de que su concentración no sea tan
elevada que enmascare las características de la resina de
20 ácido policarboxílico.

Otro material ácido que puede emplearse es un ácido
orgánico conteniendo como mínimo unos 12 átomos de carbono,
v.g. ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido esteárico,
(ácido octodecanoico), etc. Estos se utilizan preferentemen-
25 te en combinación con una cantidad minoritaria de polímeros
formadores de película neutros o esencialmente neutros, v.g.
poliésteres, resinas hidrocarburadas, poliacrilatos, polime-
tacrilatos, etc, pero pueden ser utilizados solos o con las
resinas de ácido carboxílico antes mencionadas.

30 Como ya se ha dicho, el ácido carboxílico es por lo

1 menos parcialmente neutralizado en el baño de coagulación
con una base adecuada soluble en agua. Las bases solubles
en agua preferidas son los hidróxidos de metales alcalinos,
siendo el más preferido el hidróxido sódico. Otras bases
5 solubles en agua que pueden ser utilizadas eficazmente son
los compuestos amínicos solubles en agua y el amoniaco.

Los compuestos amínicos solubles en agua especial-
mente adecuados son solubles en agua a 20°C en una propor-
ción de como mínimo alrededor del 1 % del peso de la solu-
10 ción y entre ellos se encuentran las hidroxiaminas, poli-
aminas y aminas monoméricas difuncionales y polifuncionales
tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina,
N-metiletanolamina, N-aminoetiletanolamina, N-metildietanol-
amina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, triisopro-
15 panolamina, "poliglicolaminas" tales como $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$,
hidroxilamina, butanolamina, hexanolamina, metildietanolami-
na, octanolamina y productos de reacción de óxido de alqui-
leno y monoaminas y poliaminas tal como el producto de reac-
ción de la etilendiamina con óxido de etileno u óxido de pro-
20 pileno, laurilamina con óxido de etileno, etc; etilendiami-
na, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilentetra-
amina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, 1,3-diaminopro-
pano, imino-bis-propilamina y similares; y mono-, di- y tri-
alquil (inferior) (C_{1-8})aminas tales como mono-, di- y tri-
25 etilamina.

Cuando se utilizan aminas, hemos encontrado que las
mejores películas se depositan cuando alrededor del 30 al 60 %
de los equivalentes amino totales presentes en el baño, tan-
to libres como combinados, son proporcionados por poliaminas
30 solubles en agua y por lo tanto preferimos operar de esta for

1 ma cuando se utilizan aminas. En este caso, se emplea pre-
feriblemente la dietilentriamina por razones de eficacia y
economía. La poliamina puede ser agregada al baño junto con
5 una composición concentrada de ligante suplementaria, o in-
dependientemente.

Las hidroxiaminas, especialmente las de carácter
alifático en los puntos de unión del grupo hidroxilo, como
las alcanolaminas, también son muy útiles para el tratamien-
to de la resina de ácido policarboxílico para que se disper-
10 se y parecen ejercer cierto efecto deseable de solubiliza-
ción de la resina en el agua además de su acción neutrali-
zante.

En la segunda realización antes mencionada, el com-
puesto coagulante tiene un pH superior a 7,0 y el formador
15 orgánico de película se selecciona entre los monómeros bási-
cos y resinas con uno o más átomos de nitrógeno en su es-
tructura molecular. Este material básico contiene como mí-
nimo 12 átomos de carbono, v.g. laurilamina, estearilamina,
etc. Evidentemente, cuando el material básico es poliméri-
20 co, será de peso molecular considerablemente mayor.

Como ejemplos de las resinas básicas que contienen
átomos de nitrógeno en su molécula se encuentran las resinas
epoxi a las que se han adicionado grupos amino (resinas ami-
noepoxi), acrilatos que contienen grupos amino (resinas ami-
25 noacrílicas), copolímeros de compuestos vinílicos que con-
tienen grupos amino (resinas aminovinílicas) y resinas poli-
amídicas.

Las resinas aminoepoxi pueden obtenerse adicionando
cualquier compuesto orgánico amínico a un grupo epoxi de una
30 resina epoxi o de una resina epoxi modificada. Como compues-

1 to epoxi es adecuado un éter glicidílico de fenol o un éter
glicidílico de un condensado de fenol-aldehído. Entre los
productos comerciales de este tipo citaremos el Epikote 828,
Epikote 1001, Epikote 1002, Epikote 1004, Epikote 1007 y
5 Epikote 1009 (marcas comerciales) producidos por la Shell
Oil Co., Araldite 6071, Araldite 6084, Araldite 6097, Aral-
dite 6099 y Araldite 7072 (nombres comerciales) producidos
por Ciba Ltd. y Epichlon 800, Epichlon 1000 y Epichlon 1010
(nombres comerciales) producidos por Dainippon Ink.Co. Tam-
10 bién pueden utilizarse polialcadienepóxidos como el polibuta-
dienepóxido. Además, también es útil un copolímero de un
compuesto insaturado que contiene un grupo epoxi, tal como
metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, N-glicidil-
acrilamida, éter alilglicidílico o N-glicidilmetacrilamida
15 con otro monómero insaturado copolimerizable con aquél. Como
compuesto orgánico amínico adicionado a dicho grupo epoxi,
los más preferidos son las monoaminas secundarias. Sin embar-
go, también puede utilizarse una monoamina primaria o una
amina polivalente junto con dicha monoamina secundaria. Son
20 ejemplos de estos compuestos amínicos la dietilamina, dieta-
nolamina, di-isopropilamina, dibutilamina, diamilamina, diiso-
propanolamina, etilaminoetanol, etilaminoisopropanol, n-butil-
amina, etanolamina, etilendiamina y dietilentriamina.

25 Las resinas aminoacrílicas o aminovinílicas son re-
sinas básicas obtenidas por copolimerización de un acrilato
o metacrilato conteniendo un grupo amino o un compuesto acrí-
lico o vinílico nitrogenado tal como vinilpiridina o vinil-
imidazol con un compuesto vinílico que no contenga ningún
grupo ácido libre. Son ejemplos de estos ésteres de ácido
30 acrílico con grupos amino los ésteres de ácidos acrílicos o

1 ácidos metacrílicos y aminoalcoholes, como acrilato de aminoetilo, acrilato de aminobutilo, acrilato de metilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de hidroxietilaminoetilo, metacrilato de aminoetilo y metacrilato de dimetilaminoetilo. Son ejemplos de compuestos vinílicos sin ningún grupo ácido libre para ser copolimerizados con los compuestos amínicos o nitrogenados anteriores los derivados de ácido acrílico y de ácido metacrílico como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilamida, N-metilolacrilamida, N-butoximetilacrilamida, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilamida, etc; compuestos vinílicos aromáticos como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, etc y otros compuestos vinílicos como acetato de vinilo, cloruro de vinilo y éter vinilisobutílico.

15
20 Las resinas poliamídicas son condensados de un ácido dibásico y una amina polivalente. Son ejemplos de ácidos dibásicos el ácido isoftálico, ácido adípico y el ácido dímero y son ejemplos de aminas polivalentes la etilendiamina y la dietilentriamina.

25 Como ya se ha dicho anteriormente, los monómeros y resinas básicos son por lo menos parcialmente neutralizados con un compuesto ácido soluble en agua.

30 Son ejemplos de compuestos ácidos a utilizar para la reacción con la resina básica el ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico y ácido acrílico pero también puede utilizarse otro cualquier ácido orgánico.

1 nico o inorgánico.

5 Una resina orgánica formadora de película, diluible o adelgazable por agua, puede obtenerse adicionando a la resina básica de 0,2 a 3 equivalentes, preferiblemente de 0,5 a 1,5 equivalentes, del compuesto ácido a los grupos amino o a los átomos de nitrógeno básicos de la resina básica y agitando la mezcla a la temperatura ambiente.

10 Como compuesto que puede producir una sustancia ácida por reacción con el grupo amino o con el nitrógeno básico de la resina básica en el momento de la neutralización o modificación de la resina básica, podemos mencionar las epihalohidrinás como la epiclorhidrina o la epibromhidrina. La cantidad de este modificador puede ser de 0,5 a 2 equivalentes con respecto a los grupos amino o átomos de nitrógeno básicos de la resina básica. Una mezcla de la resina básica y del modificador se calienta a 50-100°C. El ácido producido en el sistema mezclado en el momento de dicha modificación reaccionará con los grupos amino de la resina básica para obtener una resina ligante catiónica, diluible o adelgazable por el agua.

15 Las resinas sintéticas no iónicas en forma de polvo que han de ser utilizadas junto con la resina ligante catiónica son aquéllas que son sólidas a la temperatura ambiente y que pueden fundir cuando se calientan en la operación de cocido subsiguiente y pueden ser o no ser compatibles con la resina ligante en la película fusionada formada a temperatura elevada. La resina sintética no iónica debe utilizarse en forma de polvo fino con un tamaño promedio de partícula de 0,5 a 100 micras. Además, la resina no iónica puede ser termoendurecible por sí misma o termoplástica pero, pre-

1 feriblemente, es curable con un agente o catalizador de curado ya conocido en este campo.

5 Las resinas sintéticas no iónicas que pueden incluirse con la resina básica son las seleccionadas entre el grupo formado por resinas epoxi, resinas poliéster, resinas acrílicas, resinas de poliuretano, resinas de poliamida, resinas poliolefínicas y resinas derivadas de la celulosa.

10 La resina epoxi es un glicidil-etérido de fenol, un glicidil-etérido de un condensado de fenol-aldehído o un fenol-glicidil-etérido esterificado con 10 a 20 % de ácido dímero. En cuanto a la resina poliéster, puede utilizarse una mezcla de una resina de melamina con un poliéster lineal saturado o una resina alquídica exenta de aceite.

15 La resina acrílica es un polímero o copolímero de un acrilato o metacrilato o su copolímero con cualquier otro monómero insaturado copolimerizable. Por ejemplo, es un copolímero de un acrilato y estireno o un copolímero constituido por un metacrilato y un ácido carboxílico insaturado. Esta resina acrílica puede estar mezclada con un agente reticulante o catalizador de curado tal como una resina amínica o resina epoxi.

20 La resina de poliuretano es un copolímero producido por la poliadición de diisocianato, tal como trilendiisocianato o hexametilendiisocianato con poliálcool tal como glicol o poliésterglicol, con más de dos grupos uretano en la molécula.

25 La resina de poliamida es un copolímero producido por co-condensación de un ácido dicarboxílico, por ejemplo un ácido dicarboxílico alifático de no más de 6 átomos de carbono, con una diamina tal como una diamina alifática con

30

1 más de 6 átomos de carbono o por policondensación de un
omega-aminoácido de más de 6 átomos de carbono o por polime-
rización con apertura de anillo de una lactama con más de
4 átomos de carbono. Son ejemplos de dichas resinas de poli-
5 amida la resina Tohmide (nombre comercial de Fuji Chemicals
Co.) derivada de ácido dímero y diamina, nylon 6.6, nylon
6.10, nylon de tipo mezclado Zytel 3606 (nombre comercial
de DuPont), nylon soluble en alcohol Amilan CM-4000, CM-8000
(nombre comercial de Toray Co.) producido por co-condensa-
10 ción de caprolactama con una sal de nylon 6.10 y nylon N-me-
toximetílico Toresin F-30, HF-30 (nombre comercial de
Teikoku Chemical Ind.).

15 La resina poliolefínica puede ser ilustrada por el
polietileno o el polipropileno con un peso molecular infe-
rior a 100.000 y un tamaño de partícula (cuando se muele
químicamente) de 1 a 50 micras aproximadamente.

20 La resina derivada de celulosa puede ser acetato
de celulosa o acetato-butirato de celulosa y puede ser uti-
lizada suplementariamente para facilitar el flujo de la pe-
lícula depositada en la operación de cocido.

25 Las resinas básicas, las resinas ligantes catiónicas
y las resinas sintéticas no iónicas antes descritas son to-
das muy conocidas en este campo y la mayoría de ellas son
productos comerciales, por lo tanto, no es necesaria ninguna
explicación más sobre las mismas.

30 En cualquier caso, se sobreentiende que estas resi-
nas en el estado en que se utilizan en el baño de deposición
se encuentran en forma de prepolímeros o precondensados que
son curables por sí solos o en presencia de un agente reti-
culante o catalizador después del subsiguiente tratamiento

1 térmico o cocido para formar una película rígida o tenaz.

Si se desea, puede emplearse una mezcla de dos o más resinas ligantes catiónicas diferentes y/o de dos o más resinas sintéticas no iónicas diferentes. En el caso de que la resina ligante catiónica no sea compatible con la resina sintética no iónica, aparece una tendencia a que se forme una película de dos capas durante el cocido subsiguiente.

Aunque el empleo positivo de un solubilizante neutralizador ha sido descrito para las dos realizaciones del procedimiento antes discutidas, está dentro de los límites de la invención el empleo de un formador de película que se ionice en el agua sin necesidad de adicionar un neutralizante.

Baño de revestimiento

15 El baño de revestimiento utilizado en el procedimiento de esta invención comprende una suspensión acuosa del vehículo solubilizado de la resina orgánica formadora de película. El baño puede contener opcionalmente espesadores y agentes suspensores. También se incluyen en el baño de revestimiento los pigmentos y otro material en partículas que se aplican como revestimiento final sobre el sustrato o como parte de ese revestimiento. Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse en el proceso pigmentos reactivos y no reactivos u otros materiales en partículas y mezclas de los mismos. Naturalmente, el revestimiento puede estar constituido totalmente por el material orgánico formador de película y no es necesario incluir otro material en partículas. En cualquier caso, la concentración del formador orgánico de película en el baño se mantiene preferiblemente entre 0,2 y 30 40 % en peso aproximadamente.

1 Cuando se incluye en el baño un pigmento u otro ma-
terial en partículas, la cantidad total de sólidos no volá-
tiles, es decir, material en partículas más resina, está
comprendida preferiblemente entre 3 y 60 % en peso del baño
5 y todavía mejor entre 10 y 50 % en peso. La relación pon-
deral de material en partículas a no volátiles resinosos
está comprendida preferiblemente entre 1/9 y 30/1 y todavía
mejor entre 1/4 y 20/1.

10 La concentración de espesadores, cuando se utilizan,
es preferiblemente de 1 a 15 g/kg de baño. Por ejemplo, la
concentración preferida de un espesador celulósico es de
1 a 3 g/kg de baño y la concentración preferida de un espe-
sador de polivinilpirrolidona es de 9 a 12 g /kg de baño.
15 El baño también puede contener una pequeña cantidad de un
agente de curado para el material orgánico formador de pelí-
cula, un agente ajustador de la fluidez y otros aditivos
que son habitualmente utilizados en la técnica de las pintu-
ras del tipo de resina sintética. Además, el baño también
puede contener una pequeña cantidad (es decir, 0-100 partes
20 en peso por cada 100 partes del material orgánico formador
de película) de un disolvente orgánico. El disolvente orgá-
nico es útil para aumentar la adhesividad del material orgá-
nico formador de película, para mejorar el aspecto de la
película de revestimiento y para mejorar la estabilidad de
25 la pintura.

30 A título de ilustración de la preparación del baño
de revestimiento, el baño para poner en práctica la prime-
ra realización antes mencionada del procedimiento puede ser
preparado por solubilización de una cantidad pesada de una
resina de ácido policarboxílico con hidróxido sódico 1N,

1 para producir una dispersión homogénea. Después se agregan
el pigmento y el agua para obtener un producto viscoso que
se mezcla durante un tiempo adecuado para garantizar un mo-
5 jado adecuado de pigmento por la resina y la mezcla se di-
luye con agua para llegar al contenido deseado de sólidos
en el baño.

Naturalmente, la relación ponderal de material en
partículas a material orgánico formador de película varia-
rá entre amplios límites, que dependen del substrato que
10 está siendo revestido y del tipo de material en partículas
aplicado. Por ejemplo, cuando el material en partículas
aplicado es un metal y/o una frita cerámica u otro material
refractario, es preferible emplear una relación ponderal de
material en partículas a material orgánico formador de pelí-
15 cula comprendida entre 1/1 y 20/1.

Revestimiento por coagulación

Después de que el substrato que ha de ser revestido
se provee de una superficie de compuesto coagulante como
se ha descrito anteriormente, es expuesto al baño de revest-
20 timiento por técnicas conocidas como inmersión, revestimien-
to por flujo, etc, durante un cierto periodo de tiempo, pre-
feriblemente superior a 5 segundos e inferior a 20 minutos,
para obtener un revestimiento del espesor deseado, v.g. com-
prendido entre 0,25 mils (0,00025 pulgadas, 0,000635 mm)
25 y 35 mils (0,035 pulgadas, 0,889 mm).

Como resultará evidente a los expertos en la técni-
ca, el baño de revestimiento es preferiblemente agitado en
la medida necesaria para mantener la dispersión de los ma-
30 teriales en el mismo durante el revestimiento.

El grado de entereza y espesor de la película de re-

1
5
10
15
20
25
30

vestimiento que se aplica variará naturalmente con diversos factores. Quizá el factor más importante es la concentración de centros de compuesto coagulante (v.g. centros de sal) por unidad de superficie del substrato. Otros factores que afectarán a la entereza y espesor de la película son las variables del baño tales como la relación ponderal de pigmento a ligante así como el tipo de material orgánico formador de película que está siendo aplicado y el tipo de compuesto coagulante empleado. Por ejemplo, una resina de ácido policarboxílico con un índice de acidez igual a 200 se hace reaccionar con hidróxido sódico para formar una solución acuosa al 2 % en peso de una sal de resina. Se agrega el pigmento (polvo de aluminio Reynolds 400) para aumentar la relación de pigmento a ligante del baño. Los espesores de película de los revestimientos, que fueron determinados a diversas relaciones de pigmento a material orgánico formador de película son los siguientes:

<u>Pigmento/material orgánico formador de película</u>	<u>Espesor de la película</u>
0/1	0,5 mils (0,0127 mm)
0,5/1	0,8 mils (0,0203 mm)
1/1	1,5 mils (0,0381 mm)
2/1	2,5 mils (0,0635 mm)
4/1	4,8 mils (0,1219 mm)
8/1	4,8 mils (0,1219 mm)

Post-tratamiento del revestimiento

Como resulta evidente de los diversos ejemplos dados en esta memoria, pueden ser convenientes diversos post-tratamientos del revestimiento del substrato revestido. Por ejemplo, es conveniente calentar el substrato revestido para eli-

1 minar el disolvente o el agua del revestimiento, especialmen-
te si se considera una manipulación extensa de la pieza poco
después de aplicado el revestimiento. De acuerdo con la natu-
raleza del material orgánico formador de película, también
5 puede ser conveniente calentar para curar la resina. Asimis-
mo, puede ser conveniente calentar el substrato para eliminar
el material orgánico formador de película. Si el revestimien-
to se destina a modificar todavía más las superficies del
substrato, por ejemplo en el revestimiento por difusión de
10 metales, puede ser necesario otro tratamiento térmico. Por
ejemplo, cuando el revestimiento aplicado a un substrato me-
tálico incluye un material en partículas que comprende parti-
culas metálicas o mezclas de diversas partículas metálicas
y se desea difundir el revestimiento metálico en la superfi-
15 cie, es conveniente calentar el substrato revestido en un
ambiente esencialmente inerte a las partículas metálicas de
dicho revestimiento a una temperatura de descomposición su-
perior a la temperatura requerida para descomponer el mate-
rial orgánico formador de película del revestimiento e infe-
20 rior a la temperatura de difusión del metal, mantener esa
temperatura de descomposición hasta que el revestimiento se
ha descompuesto esencialmente y se han formado los productos
gaseosos del mismo, evacuar los productos gaseosos de la zona
de calefacción, mantener el substrato en un ambiente esencial-
25 mente inerte a las partículas metálicas y elevar la tempera-
tura hasta una temperatura de difusión adecuada durante un
tiempo adecuado para difundir el revestimiento en el substrato.

Aplicaciones preferidas del procedimiento

30 Una primera aplicación preferida del procedimiento
de la invención es en un proceso para modificar la superficie

1 de un substrato metálico del que el componente mayoritario en peso está seleccionado entre cobalto, níquel y hierro y constituye como mínimo el 40 % del peso del substrato.

El procedimiento consiste en:

5 (a) comunicar a dicho substrato una superficie de un compuesto coagulante seco, preferiblemente una sal;

(b) codepositar por coagulación sobre dicho substrato metálico un revestimiento de:

10 (1) partículas metálicas con un diámetro medio comprendido entre 0,5 y 20 micras y seleccionadas entre:

(A) partículas que contienen aluminio, donde la relación ponderal de aluminio a otro metal está comprendida entre 200:1 y 1:3 y que están seleccionadas entre:

15 (1) partículas de aleación de aluminio,

(2) una mezcla de partículas de aluminio y partículas de por lo menos otro metal,

(3) una mezcla de partículas de aluminio y partículas de por lo menos una aleación o

20 (B) partículas de aluminio;

(II) un material orgánico formador de película, termofugitivo, del que por lo menos el 50 % en peso es un formador orgánico de película químicamente ionizable, conteniendo como mínimo 12 átomos de carbono por molécula, en una relación ponderal de partículas metálicas a material orgánico formador de película superior a 3:1,

25 a partir de una dispersión acuosa que forma un baño de revestimiento donde:

30 (A) la relación ponderal de partículas metálicas

1 en dicho baño a material orgánico formador de película en dicho baño se mantiene por encima de 3:1,

5 (B) la concentración de material orgánico formador de película en dicho baño se mantiene entre 0,2 y 7 % en peso aproximadamente y

(C) el peso total de sólidos no volátiles en dicho baño se mantiene por debajo del 35 % del peso de dicho baño, aproximadamente y

10 (c) calentar el substrato y el revestimiento por coagulación resultante sobre el mismo en una zona de calefacción, en un ambiente esencialmente inerte a las partículas metálicas de dicho revestimiento, a una temperatura de descomposición superior a la temperatura requerida para descomponer al material orgánico formador de película de dicho revestimiento e inferior a la temperatura de difusión establecida más adelante, mantener dicha temperatura de descomposición hasta que dicho revestimiento se ha descompuesto esencialmente y se han formado en la zona de calefacción los productos gaseosos del mismo, evacuar esencialmente dichos productos gaseosos de la citada zona de calefacción, mantener el substrato en la zona de calefacción en un ambiente esencialmente inerte a las partículas metálicas y elevar la temperatura de la zona de calefacción hasta la temperatura de difusión y mantener dicha temperatura de difusión y dicho ambiente durante un tiempo suficiente para obtener la difusión deseada.

25
30 El substrato metálico sobre el que se deposita el metal en partículas es preferiblemente un substrato que,

1 después de haber sido procesado de acuerdo con esta inven-
ción, presenta resistencia a la corrosión a temperaturas
elevadas. Evidentemente, las diversas aplicaciones de las
5 piezas metálicas sometidas a altas temperaturas requieren
grados variables de resistencia a la corrosión a temperatu-
ras elevadas.

Las aleaciones de hierro cuya superficie puede ser
modificada de acuerdo con esta invención son aquéllas que
contienen cantidades muy pequeñas de componentes aleantes,
10 v.g. acero al carbono, así como las aleaciones donde el
componente o componentes aleantes constituye un porcentaje
sustancial de la aleación. Las aleaciones de hierro contie-
nen un mínimo del 50 % en peso de hierro y normalmente mu-
cho más, v.g. alrededor del 60 al 99 % en peso de hierro.
15 Así, un amplio espectro de materiales de base ferrosa son
adecuados para el tratamiento de acuerdo con este procedi-
miento, entre los que se encuentran los aceros al carbono,
los aceros inoxidable y los aceros nodulares. Pueden ser
procesadas aleaciones coladas y forjadas de estos tipos
20 siempre que sea permitido un tratamiento térmico en una atmós-
fera no oxidante a 1300°F (704°C) o más, es decir, siempre
que la temperatura seleccionada dentro de estos límites sea
compatible con las prácticas metalúrgicas admitidas para
dicha aleación.

25 Los materiales a base de níquel y cobalto que pueden
ser procesados contienen típicamente alrededor de 5 a 25 %
en peso de cromo para comunicarles resistencia a la oxida-
ción, aunque existen aleaciones de níquel y cobalto sin cro-
mo cuya superficie puede ser modificada por este procedi-
30 miento. Comúnmente se agregan cantidades variables de elemen-

1 tos refractarios como wolframio, tántalo, columbio, molib-
deno, circonio y hafnio como reforzadores de la solución
sólida y/o formadores de carburos para mejorar la resisten-
5 cia a altas temperaturas. Se agrega aluminio y/o titanio a
algunos de los materiales a base de níquel para producir
una respuesta de endurecimiento con el tiempo para comunicar
le una resistencia adicional a altas temperaturas. En estas
aleaciones, el contenido total de aluminio más titanio puede
ser hasta del 10 % en peso en algunas de ellas.

10 Las aleaciones de níquel contienen alrededor del 40%
en peso de níquel, comúnmente alrededor del 50 al 80 % en
peso. Incluso cuando el contenido de níquel en la aleación
está comprendido entre 40 y 50 % en peso, es el componente
individual más mayoritario de la aleación. Correspondiente-
15 mente, las aleaciones de cobalto contienen más del 40 % en
peso de cobalto, comúnmente alrededor del 50 al 80 % en
peso. Análogamente, cuando el contenido en cobalto de la
aleación está comprendido entre 40 y 50 % en peso, es el com-
ponente individual más mayoritario de la aleación.

20 Como se ha dicho anteriormente, diversos factores
afectan al espesor del revestimiento inicialmente aplicado
por coagulación. Para un espesor dado de revestimiento coagu-
lado, se observará que el tiempo requerido para obtener una
profundidad deseada de difusión del revestimiento variará
25 con el substrato que está siendo revestido y con el revesti-
miento aplicado.

30 En la aplicación preferida del procedimiento, así
como en otras, las superficies que han de ser revestidas son
preferiblemente limpiadas por métodos convencionales tales
como decapado, chorreo con un abrasivo en partículas adecua-

1 do, v.g. partículas de óxido de aluminio de unas 140-325 ma-
llas, preferiblemente alrededor de 220 mallas, utilizando
una presión del orden de 40-80 psi (2,8-5,6 kg/cm²), etc.
5 Esta limpieza se realiza preferiblemente no más de 30 minu-
tos antes de la exposición de la pieza al baño de revesti-
miento.

Las superficies que no requieren revestimiento pue-
den ser dejadas sin recubrir, dejándolas fuera del baño de
revestimiento durante la deposición siempre que esto sea
10 factible. Alternativamente, estas partes pueden ser enmas-
caradas para evitar el revestimiento aunque sean expuestas
al baño de revestimiento. Puede utilizarse cualquier mate-
rial enmascarador adecuado. Para un proceso de este tipo,
un material enmascarador adecuado es el que permanece en
15 su sitio durante el proceso de coagulación, evita el contac-
to superficial de la zona enmascarada con el baño durante
el proceso y no interfiere significativamente con la compo-
sición química del baño. Son ejemplos de materiales enmasca-
radores aislantes adecuados el caucho, la cera, los plásti-
cos, un manguito metálico desmontable, etc.
20

El metal en partículas que ha de ser depositado y
posteriormente difundido en el substrato ha de tener conve-
nientemente un diámetro medio de partícula comprendido apro-
ximadamente entre 0,05 y 20, preferiblemente alrededor de 4
25 a 9 micras en el caso del aluminio. Preferiblemente, la me-
dia geométrica del tamaño de partícula (el 50 % en peso es
superior y el 50 % en peso es inferior) es de 6 a 30 micras
en el caso del aluminio. Para obtener depósitos uniformes
y homogéneos, es aconsejable que el 0 % de las partículas
pasen de un tamaño de 74 micras con no más del 5 % con un
30

1 tamaño de partícula superior a 44 micras. Sin embargo, las
pequeñas cantidades de partículas indeseablemente grandes
pueden ser eliminadas por tamizado o por deposición gravi-
tatoria en el baño coagulante.

5 El metal en partículas utilizado en este procedi-
miento es de un tipo tal que, cuando se difunde en la super-
ficie del substrato, produce un cambio de las característi-
cas superficiales que aumenta la resistencia a la corrosión
a alta temperatura de la superficie tratada. Las partículas
10 metálicas preferidas son partículas de aluminio, partículas
de aleación de aluminio, v.g. 60 % en peso de Al-40 % en
peso de Pt, 50 % en peso de Al-50 % en peso de Pd, 99 % en
peso de Al-1 % en peso de Y, una mezcla en partículas de
aluminio y por lo menos otro metal u óxido metálico, v.g.
15 platino, paladio, cromo, Cr_2O_3 , cobalto, metales de las tie-
rras raras, etc y una mezcla de partículas de aluminio y
las partículas de por lo menos una aleación, v.g. 75 % en
peso de Al + 25 % en peso de aleación (63 % en peso de Co-
23 % en peso de Cr-13 % en peso de Al-0,65 % en peso de Y),
20 50 % en peso de Al + 50 % en peso de aleación (69 % en peso
de Al-30 % en peso de Co-1 % en peso de Y). Aunque normal-
mente se prefiere una sola coagulación que forme un revesti-
miento que contenga todo el metal en partículas que ha de
ser depositado, queda dentro de los límites de esta inven-
25 ción la realización de operaciones sucesivas de coagulación
de diferentes materiales en partículas.

Una composición típica del aluminio en polvo o esca-
mas utilizada es la siguiente:

30

1

Porcentaje en peso

Aluminio	97,0 mínimo
Al ₂ O ₃	2,0 máximo
Fe	0,25 máximo
Si	0,15 máximo
Otros metales, de cada uno	0,03 máximo
Otros metales, de cada uno	0,15 máximo.

5

10

La relación ponderal de aluminio a otro u otros metales en el metal en partículas en las realizaciones donde se emplea por lo menos otro metal, ya sea en partículas separadas o en forma de aleación en partículas, está comprendida aproximadamente entre 200:1 y 1:3.

15

20

Inmediatamente después del revestimiento por coagulación, la parte revestida debe ser enjuagada con agua para eliminar los materiales del baño adheridos flojos. Después de separar el material enmascarador, si hay alguno, las piezas se secan en estufa, aconsejablemente a una temperatura de 160 a unos 180°F (71 a 82°C), durante unos 5 minutos o más, para eliminar cualquier agua residual del revestimiento, seguido de cocción a una temperatura del metal de unos 350°F (177°C), durante unos 10 minutos, para curar el polímero. Naturalmente, cuando la pieza no va a ser muy manipulada antes de su nuevo procesado, puede omitirse la etapa de curado.

25

30

Después del secado en estufa, las piezas revestidas se tratan térmicamente en un ambiente inerte a las partículas depositadas. En una realización, la etapa de difusión térmica se realiza en un vacío de unos 10⁻⁴ mm Hg o mayor, es decir, a una presión menor, preferiblemente a una presión no superior a 5 x 10⁻⁵ mm Hg. En otra realización, la difu-

1 sión térmica se realizó en una atmósfera de hidrógeno con
un punto de rocío inferior a unos -75°F (-59°C). En la cal-
cinación, el artículo revestido va sobre un soporte que no
5 experimenta reacción química en el proceso de calcinación,
v.g. óxido de aluminio.

Cuando el proceso se lleva a cabo a vacío, puede
utilizarse el siguiente método. La pieza revestida se carga
en la zona de calefacción. Se establece el vacío y la zona
de calefacción se calienta a una temperatura del metal de
10 unos 800 a unos 1100°F (427 a 593°C) y se mantiene a esa
temperatura hasta que se ha restablecido el vacío inicial
y la porción orgánica del revestimiento se ha descompuesto
esencialmente y después se separan los vapores de la zona
de calefacción antes de calentar la pieza a la temperatura
15 de difusión. La difusión se realiza calentando el artículo
a una temperatura del metal comprendida aproximadamente en-
tre 1300 y 2200°F (704 - 1204°C), comúnmente entre unos 1500
y 1900°F (816 y 1038°C), hasta que se consigue la difusión
deseada del metal desde el depósito en el substrato de alea-
20 ción.

El espesor de revestimiento difundido puede ser de-
terminado sobre las piezas por inspección microscópica de
muestras de ensayo transversales. La profundidad media será
normalmente del orden de unas 2 a unas 5 mils ($0,051$ - $0,127$
25 mm), preferiblemente alrededor de 3 a 4 mils ($0,076$ - $0,102$ mm).

A título de nuevo ejemplo, un ciclo típico de trata-
miento térmico para acero bajo en carbón, de un espesor com-
prendido aproximadamente entre $0,035$ y $0,125$ " ($0,889$ y $3,175$
mm) consiste en calentar a una temperatura del metal de 900 -
30 1100°F (482 - 593°C), durante 5 a 15 minutos, seguido de cale-

1 facción a una temperatura del metal de 1400-1600°F (760-
871°C) durante un periodo de unos 5 a unos 15 minutos, para
5 producir un revestimiento de difusión con un espesor medio
de unas 3 mils (0,076 mm). Naturalmente, de acuerdo con fac-
tores tales como el tipo de material que está siendo reves-
tido, el material de revestimiento que está siendo aplicado,
la temperatura a la cual se realiza la difusión, el espesor
del material y el espesor del revestimiento de difusión de-
seado, pueden ser aconsejables tratamientos térmicos de una
10 hora o más e incluso de 8 horas o más.

Una segunda aplicación preferida del procedimiento
de esta invención es la de un proceso para revestir un subs-
trato con sólidos inorgánicos en partículas, tales como una
frita cerámica u otro material refractario. Este procedimien-
to consiste en:

- 15 (A) comunicar al substrato una superficie de un compuesto
coagulante seco, v.g. una sal;
- (B) codepositar por coagulación sobre el substrato un reves-
timiento con una relación ponderal de sólidos en particu-
20 las a material orgánico formador de película superior a
2,5:1, desde una dispersión acuosa que comprende un for-
mador orgánico de película vaporizable y químicamente
ionizable que:
- 25 (i) tiene como mínimo 12 átomos de carbono por molé-
cula,
- (ii) está por lo menos parcialmente ionizado de manera
que sea sustancialmente soluble en dicho baño acuoso y
- (iii) se coagula y deposita en presencia de dicho compues-
to coagulante y
- 30 sólidos inorgánicos en partículas seleccionados entre una

1 frita cerámica y un metal y con una dimensión principal
media entre 2 y 70 micras aproximadamente.

De acuerdo con este procedimiento, son deseables las
siguientes limitaciones sobre los parámetros del baño:

- 5 (1) La concentración de material orgánico formador de película
en el baño está comprendida aproximadamente entre
0,02 y 2 partes, preferiblemente entre 0,5 y 2 partes,
en peso de material orgánico formador de película por
cada 100 partes en peso de baño de revestimiento.
- 10 (2) La relación ponderal de material en partículas en dicho
baño a material orgánico formador de película en el baño
está comprendida aproximadamente entre 2,5 y 35:1, pre-
feriblemente entre 3,5 y 20:1.
- 15 (3) La concentración de depositables en el baño está compren-
dida aproximadamente entre 1,7 y 30 partes, preferible-
mente entre 5 y 25 partes, en peso, de depositables to-
tales por 100 partes en peso de baño.

Cuando el material en partículas es una frita cerámi-
ca, los materiales orgánicos formadores de película deben ser
20 materiales que se evaporen durante el ciclo de calcinación
a través del cual la frita en partículas se convierte en una
película continua. Esta vaporización generalmente debe tener
lugar a temperaturas inferiores a unos 1500°F (816°C), pre-
feriblemente entre unos 900 (482°C) y unos 1100°F (593°C) y
25 todavía mejor por debajo de unos 1000°F (538°C).

Esta invención será mejor comprendida después de leer
los ejemplos específicos que siguen. Sin embargo, se sobreentien-
de que los ejemplos se dan simplemente como ilustrativos
de ciertas realizaciones de la invención y no deben conside-
30 rarse limitativos.

EJEMPLO 1

Se realiza la deposición por coagulación de una pintura, con los materiales y el método descritos a continuación:

Preparación del baño de revestimiento

Se prepara un aceite de linaza copulado con anhídrido maleico, diluido con agua y solubilizado con diisopropanolamina, de la forma siguiente:

(A) 6197 partes de aceite de linaza y

(B) 1484 partes de anhídrido maleico, se hacen reaccionar en un tanque agitado durante 3 horas a 232°C y después se cuecen a 157°C.

(C) 1309 partes de viniltolueno conteniendo 35 partes de peróxido de t-butilo se agregan a (B) y la mezcla se hace reaccionar a 218°C durante una hora. La mezcla se enfría a 157°C.

(D) 3875 partes de resina fenólica soluble en aceite se añaden a (C) y la mezcla se hace reaccionar durante una hora a 176°C. La mezcla se enfría a 93°C y

(E) 3000 partes de agua desionizada se añaden a la mezcla.

(F) 2060 partes de diisopropanolamina se añaden a (E) a 75-90°C para neutralizar la resina.

(G) 17179 partes de agua desionizada se añaden para reducir todavía más el vehículo. Basándose en los sólidos de resina del vehículo, se añade un 2 % en peso de negro de humo y un 8 % en peso de pigmentos inhibidores de la corrosión. El baño resultante tiene un pH de 8,5.

1 Proceso de coagulación

5 El baño así preparado se introduce en una vasija metálica o plástica y se agita para obtener una suspensión uniforme de los pigmentos de pintura. La temperatura del baño se mantiene a unos 40-125°F (4,4-51,7°C), preferiblemente entre 65 y 75°F (18,3-23,9°C).

10 Un artículo de acero 1010 es limpiado con álcali en una solución que contiene 2 onzas/galón (14,980 g/l) de limpiador Stauffer 128NP, durante 5 minutos a 160-170°F (71,1-76,7°C), se saca, se enjuaga con agua corriente, se seca en aire caliente y se deja enfriar a la temperatura ambiente. El artículo se sumerge en una solución al 10 % en peso de hexahidrato de cloruro de níquel en metanol, se
15 saca a una velocidad de 12" (30,5 cm) por minuto y se calienta en una estufa de convección durante 5 minutos a 160°F (71,1°C), se saca y se deja enfriar a la temperatura ambiente. Después el artículo se sumerge en el baño de revestimiento durante 1 minuto, se saca, se enjuaga con agua corriente y la película resultante se cura a 360°F (182,2°C)
20 durante 25 minutos, dando lugar a un revestimiento liso, brillante y adherente, de 0,6 mils (0,0152 mm). Otros artículos se revisten y se someten al ensayo de nebulización salina de acuerdo con el método de ensayo ASTM n° B117-64. El revestimiento presenta excelente protección contra la
25 corrosión al cabo de 240 horas de exposición. Además de buena adhesión, se obtiene una buena resistencia al rayado y otras buenas propiedades físicas.

EJEMPLO 2

30 Se prepara un baño de revestimiento por coagulación, que comprende una resina aminoepoxi, de la siguiente forma:

- 1 (A) 488 partes de Epikote 1001 y
(B) 105 partes de dietanolamina y
(C) 250 partes de alcohol isopropílico se hacen reaccionar
5 a reflujo durante 3 horas a 80°C, para dar
una resina aminoepoxi.
(D) 100 partes de polvo de resina epoxi (Epikote 1004) y
(E) 3 partes de Butvar D 510, un agente nivelador, produc-
to de la Monsanto Co. y
(F) 40 partes de óxido de titanio del tipo de rutilo y
10 (G) 5 partes de dicianidamida se funden y se amasan juntos
para producir una mezcla solidificada que se
pulveriza formando un polvo con un diámetro
máximo de partícula de 100 micras y un diáme-
tro medio de partícula de 40 micras.
15 (H) 6,2 partes de ácido acético glacial y
(I) 500 partes de agua desionizada se agregan a
(J) 143 partes de la resina de (C) y la mezcla se agita en
un disolvedor.
20 (K) 634 partes del polvo (G) se agregan a la mezcla resultan-
te de (J), se dispersa en un homogeneizador
durante 30 minutos y después se diluye con
agua desionizada para dar un baño de revesti-
miento al 12 % de sólidos. Después se agrega
25 ácido acético glacial para ajustar el pH a
4,4-4,5.

El baño de revestimiento de (K) se introduce en una vasija de plástico y se agita para mantener una suspensión uniforme del pigmento.

30 Un artículo de acero 1010 es limpiado con álcali y enjuagado y secado como en el Ejemplo 1. Después el artículo

1 se sumerge en una solución de hidróxido sódico al 2,6 % en
peso en metanol, se saca a una velocidad de 12" (30,5 cm)
por minuto y se calienta y se enfría como en el Ejemplo 1.
Después el artículo se sumerge en el baño de revestimiento
5 durante un minuto, se saca, se enjuaga y se cuece durante
25 minutos a 360°F (182,2°C), dando lugar a un revestimien-
to de 0,7 mils (0,0178 mm).

EJEMPLO 3

10 Se prepara un baño de revestimiento constituido por
un 20 % de sólidos del baño, donde el 89,9 % del peso de
los sólidos es polvo de aluminio metálico y el 11,1 % en
peso es de una resina de ácido acrílico termofugitivo poli-
carboxilada, como sigue:

15 (A) 111 g de resina de ácido acrílico¹ en butil-cellosolve
que contiene 77,8 g de sólidos resinosos se hacen
reaccionar con 2,5 g de hidróxido sódico (62,2 ml
de hidróxido sódico 1N)

(B) 624 g de polvo de aluminio atomizado Reynolds 400 (406
micras APD) y

20 (C) 435 g de agua desionizada se añaden a (A) y la mezcla
se combina durante 2 horas con agitación de ciza-
llamiento para dar

(D) 1170 g del baño al 60 % en peso.

25 (E) 2330 g de agua desionizada se agregan lentamente a (D)
para dar

(F) 3500 g de baño de revestimiento.

El baño de (F) se somete a agitación para garantizar
la suspensión uniforme del polvo metálico.

30 Un artículo de acero 1010 o Tinamel (acero bajo en
carbono reforzado con titanio) se procesa de la misma forma

1 que en el Ejemplo 1 utilizando una solución de hexahidrato
de cloruro de níquel al 10 % en peso en etanol para la apli-
cación del coagulante por inmersión. La pieza se sumerge
5 en el baño de revestimiento durante 1 minuto, se seca,
se enjuaga con agua corriente y el artículo revestido de
aluminio se cuece durante media hora a 180°F (82,2°C). El
artículo con su revestimiento liso y adherente de 4,0-5,0
10 mils (0,1016-0,1270) se introduce en un horno cuya atmósfe-
ra es esencialmente inerte a las partículas metálicas. El
artículo revestido se trata térmicamente a una temperatura
del metal de 900°F (482°C) durante 5 minutos para vapori-
zar la resina termofugitiva y después se trata térmicamen-
te a una temperatura del metal de 1500°F (816°C) durante
15 5-10 minutos. El resultado es un revestimiento muy resisten-
te a la oxidación y a la corrosión, esencialmente de alumi-
nuro de hierro.

1 Esta resina se prepara a partir de los siguientes mate-
riales, de la siguiente forma:

- 20 (a) En una vasija de reacción se introducen 900 partes
en peso de cellosolve y se calienta a 140°C.
(b) Mientras se mantiene esta temperatura, se añade gota
a gota, a lo largo de un periodo de 3,5 horas, una
mezcla de:

25

	<u>Partes en peso</u>
Acido metacrílico	226
Acrilato de 2-etilhexilo	630
Estireno	1034
Metacrilato de hidroxietilo	210
Azo-bis-isobutironitrilo	21

30 (c) Una vez completada la adición, se mantiene la tempe-

1 ratura de 140°C durante media hora y después se recupera
la resina. La resina tiene un índice de acidez de 61 apro-
ximadamente y una viscosidad Gardner-Holdt X-Y al 50 %
de sólidos en butil-Cellosolve.

5 EJEMPLO 4

Se prepara un baño de revestimiento constituido por
48 % en peso de sólidos del baño, de los cuales el 4,8 % en
peso es una resina de ácido acrílico policarboxilica termo-
fugitiva y 95,2 % en peso es una frita de esmalte cerámico,
10 como sigue:

(A) 447 g de resina de ácido acrílico, presolubilizada con
hidróxido sódico, preparada en el Ejemplo 3, que
contiene 174 g de sólidos resinosos se mezclan
con agitación con

15 (B) 4941 g de pasta cerámica de molino de frita Ferro #234
que contiene 3459 g de sólidos pigmentarios, 4 %
de los cuales es retenido en un tamiz n° 400 de
las normas USA, hasta que se obtiene una mezcla
homogénea para dar

20 (C) 5388 g de una pasta viscosa que contiene 64,4 % de só-
lidos en peso

(D) 1136 g de una dispersión acuosa de hidroxipropilmetilce-
lulosa conteniendo 11,4 g del espesador se mezcla
con (C) para dar

25 (E) 6524 g de baño que se diluyen con

(F) 1046 g de agua desionizada para dar

(G) 7570 g de baño de revestimiento al 48 % en peso de só-
lidos.

30 El baño (G) se introduce en una vasija de acero
inoxidable y se agita para mantener una suspensión uniforme

1 del pigmento.

5 Un artículo de Tinamel es chorreado con óxido de aluminio (200 mallas) a 100 psi (7. kg/cm²). El artículo se sumerge en una solución al 20 % en peso de hexahidrato de cloruro de níquel en etanol, se saca a una velocidad controlada como en el Ejemplo 1 y el coagulante se seca a 160°F (71°C) durante 5 minutos y se enfría a la temperatura ambiente durante 5 minutos. El artículo pretratado se sumerge en el baño (G) durante un minuto, se saca y el artículo revestido se enjuaga con agua corriente, se seca a 360°F (182,2°C) durante 30 minutos. Se forma un revestimiento de 8-10 mils (0,203-0,254 mm) sobre el artículo que después se calcina a 160°F (71,1°C) durante 6 minutos, dando lugar a la formación de un revestimiento vítreo resistente a la oxidación y a la corrosión, de 3,0-5,0 mils (0,0762-0,127 mm).

15 EJEMPLO 5

20 Se prepara como sigue una tintura que comprende aproximadamente 15 % en peso de sólidos del baño, donde aproximadamente el 80 % en peso de los sólidos está constituido por una resina de polibutadieno solubilizada por amina y aproximadamente 20 % en peso de pigmento:

25 (A) 1514 g de pintura de polibutadieno² conteniendo aproximadamente 908 g de sólidos resinosos y 227 g de pigmento se solubilizan con 38,8 g de dietilamina con agitación de alto grado de cizallamiento.

(B) 6056 g de agua desionizada se introducen lentamente en

(A) para dar

(C) 7570 g de baño de revestimiento al 15 % de sólidos.

30 El baño (C) se introduce en una vasija y se agita como en el Ejemplo 1. Un artículo de acero bajo en carbono se

1 procesa de la misma manera que en el Ejemplo 1 a excepción
de que la solución coagulante es una solución al 5 % en peso
de dihidrato de cloruro cúprico en etanol. El artículo re-
vestido se enjuaga con agua corriente y se cura a 360°F
5 (182,2°C) durante 25 minutos, dando lugar a un revestimiento
liso y adherente de 0,4 mils (0,0102 mm).

2 Una pintura PPG-1260 dispersable en agua, que contiene
1,4-polibutadieno, puesta a punto por las PPG Industries.

EJEMPLO 6

10 Se utiliza el baño de revestimiento del Ejemplo 1
para aplicar un revestimiento decorativo opaco de 0,6-0,7
mils (0,0152-0,0178 mm) sobre un artículo de vidrio. El artí-
culo es decapado por chorreo suave utilizando perlas de vi-
15 drio pulverizado finamente dividido y se sumerge en una solu-
ción acuosa al 10 % en peso de cloruro de aluminio y el coa-
gulante se seca a 160°F (71°C) durante 5 minutos y se deja
enfriar a la temperatura ambiente durante 5 minutos. El artí-
culo de vidrio se sumerge durante un minuto en el baño (G)
20 del Ejemplo 1. Se saca el artículo y la película se cuece a
360°F (182,2°C) durante 30 minutos, obteniéndose un revesti-
miento decorativo adherente de 0,6-0,7 mils (0,0152-0,0178 mm).

EJEMPLO 7

25 El procedimiento de aplicación del coagulante del
Ejemplo 6 se utiliza para revestir un artículo plástico y se
aplica una película de pintura decorativa sumergiendo el artí-
culo en el baño (G) del Ejemplo 1.

EJEMPLO 8

30 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 6 para aplicar
el coagulante del Ejemplo 3 sobre un artículo de vidrio, a

1 excepción de que se aplica un revestimiento de aluminio por
inmersión del artículo en el baño (F) del Ejemplo 3.

EJEMPLO 9

5 El baño de revestimiento es el mismo utilizado en
el Ejemplo 3, a excepción de que el artículo metálico que ha
de ser revestido es una aleación a base de níquel (58 % de
Ni, 9 % de Cr, 10 % de Co, 10 % de W, 6 % de Al, 2 % de Mo,
4 % de Ta y 1 % de Ti) conteniendo aproximadamente 59 % en
10 peso de níquel. El coagulante es una solución al 10 % en
peso de hexahidrato de cloruro cobaltoso en n-propanol. Antes
de la aplicación del cloruro cobaltoso, el artículo es are-
nado con un chorro de óxido de aluminio a 80 psi (5,6 kg/cm²).
El tiempo de inmersión en el baño (F) del Ejemplo 3 es 1 mi-
15 nuto. El artículo revestido se enjuaga con agua corriente y
se seca a 180°F (82,2°C) durante media hora. El artículo re-
vestido se trata térmicamente a vacío durante 4 horas, a una
temperatura del metal de 1900°F (1038°C). La modificación o
revestimiento superficial de aluminuro de níquel es capaz de
20 comunicar protección contra la oxidación al artículo a tempe-
raturas elevadas.

EJEMPLO 10

25 Se realiza un proceso para la aplicación de un re-
vestimiento impermeable al agua sobre artículos porosos, como
la madera (estratificada o no estratificada), sumergiendo
dicho artículo en el coagulante del Ejemplo 1, sacando el
artículo y secando el coagulante a 160°F (71,1°C) durante 5
minutos. Después de enfriado el artículo, se sumerge en el
baño (G) del Ejemplo 1 durante 2 minutos, se saca, se enjua-
30 ga con agua corriente y se cuece a 180°F (82,2°C) durante
media hora.

EJEMPLO 11

1
5
10
Se utiliza el baño de revestimiento (F) del Ejemplo 3 para aplicar un revestimiento de aluminio sobre un artículo de vidrio. El artículo es ligeramente chorreado con óxido de aluminio de 200 mallas y se sumerge en una solución acuosa al 10 % en peso de ácido fluorhídrico, se saca y se seca la sal aplicada. Después de sumergir el artículo en el baño de revestimiento por coagulación durante un minuto, se saca, se enjuaga y se cuece durante 30 minutos a 360°F (182,2°C). Se obtiene un revestimiento adherente de 2,5 mils (0,0635 mm).

EJEMPLO 12

15
20
Se utiliza el baño de revestimiento (G) del Ejemplo 1 para aplicar un revestimiento protector sobre un artículo metálico de acero. El artículo se limpia como en el Ejemplo 1 y se sumerge en una solución al 10 % en peso de cloruro de níquel y al 3,5 % en peso de ácido clorhídrico en metanol. El artículo se reviste en el baño (G), Ejemplo 1, se enjuaga y se cuece a 360°F (182,2°C). Se obtiene un revestimiento liso y adherente de 1,0 mils (0,0254 mm).

EJEMPLO 13

25
30
Se utiliza el baño de revestimiento (G) del Ejemplo 1 para aplicar un revestimiento protector sobre un artículo de acero. El artículo se limpia como en el Ejemplo 1, a excepción de que se sumerge en una solución al 5 % en peso de ácido clorhídrico en etanol. Después de sacado y secado el artículo, se sumerge durante un minuto en el baño de revestimiento. El artículo se saca, se enjuaga y se cuece a 360°F (182,2°C) produciendo un revestimiento liso y adherente de 0,5 mils (0,0127 mm).

1

EJEMPLO 14

5

Se utiliza el procedimiento de revestimiento de un artículo de vidrio para aplicar un revestimiento de aluminio en polvo como en el Ejemplo 11, a excepción de que el coagulante es una solución acuosa al 10 % en peso de ácido fluorhídrico y al 5 % en peso de nitrato cobaltoso. El revestimiento producido es de 9,0 mils (0,2286 mm).

10

EJEMPLO 15

15

Un polímero acrílico como el preparado en el Ejemplo 3 se solubiliza por reacción del índice de acidez total con una cantidad equivalente de hidróxido sódico. Se limpia un artículo de acero por el procedimiento del Ejemplo 1 y se sumerge en una solución al 10 % en peso de cloruro de níquel en etanol, se saca y se seca. El artículo se sumerge en el baño de revestimiento resinoso durante un minuto, se saca y el artículo revestido se cuece durante 25 minutos a 360°F (182,2°C). Se obtiene un revestimiento brillante, adherente y liso de 0,8 mils (0,0203 mm).

20

EJEMPLO 16

25

30

Se utiliza el baño de revestimiento del Ejemplo 5 para aplicar una película de pintura sobre un artículo de acero 1010, previamente recubierto de fosfato de cinc por el proceso de fosfatación Bonderite 411/P-85 de la Parker Chemical Company. El artículo se sumerge en una solución al 15 % en peso de cloruro de níquel en etanol, se saca a una velocidad controlada, se seca y se enfría como en el Ejemplo 1. Después de sumergir el artículo en el baño (C) del Ejemplo 5 durante 1 minuto, se saca, se enjuaga con agua corriente y se cura la película resultante. El revestimiento producido es de 0,7-0,8 mils (0,0178-0,0203 mm) de espe-

1 sor, liso y adherente y proporciona una excelente protección
contra la corrosión salina cuando se ensaya como en el Ejem-
plo 1.

EJEMPLO 17

5 Se utiliza el baño de revestimiento del Ejemplo 5
para aplicar una película de pintura sobre un artículo de
acero 1010, a excepción de que el artículo es chorreado con
granalla empleando óxido de aluminio en polvo de 200 mallas
antes de la inmersión en la solución salina del Ejemplo 5.
10 En este caso, la película de pintura se aplica haciendo
fluir el baño a una velocidad controlada sobre la superfi-
cie del artículo, durante un periodo de 1 minuto. La pelícu-
la resultante, después de enjuagar y curar, es continua, adhe-
rente y presenta un espesor de 0,7-0,75 mils (0,0178-0,0191
15 mm).

EJEMPLO 18

Se aplica un revestimiento sobre un artículo de
acero utilizando el baño de revestimiento (C) del Ejemplo 5,
a excepción de que la sal coagulante se aplica por arenado
20 de la superficie del artículo con una mezcla constituida por
2,5 % en peso de cloruro de níquel en un polvo de óxido de
aluminio de 200 mallas, a una presión de 60-80 psi (4,2-
5,6 kg/cm²). La mezcla en polvo se combina uniformemente
antes de arenar, utilizando una mezcladora de gran velocidad.
25 El artículo se seca a 160°F (71,1°C) y se enfría a la tempe-
ratura ambiente. Sumergiendo la pieza en el baño de revesti-
miento durante 1 minuto, seguido de enjuague con agua corrien-
te y curado de la película, se obtiene un revestimiento con-
tinuo de 0,5 mils (0,0127 mm).

30 Los expertos en la técnica observarán que pueden in-

1 introducirse modificaciones en los ejemplos anteriores y dentro del alcance de la invención tal como se ha descrito en lo que antecede y se reivindica en lo que sigue.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1.- Un procedimiento para modificar la superficie de un substrato metálico del que el componente mayoritario en peso está seleccionado entre cobalto, níquel y hierro y constituye por lo menos el 40 % del peso de dicho substrato, cuyo procedimiento consiste en:

15 (a) comunicar a dicho substrato un revestimiento superficial de un compuesto coagulante seco,

20 (b) codepositar por cuagulación sobre dicho substrato metálico un revestimiento de

 (I) partículas metálicas con un diámetro medio comprendido entre 0,5 y 20 micras y seleccionadas entre

 (A) partículas que contienen aluminio, donde la relación ponderal de aluminio a otro metal está comprendida entre 200:1 a 1:3 y que están seleccionadas entre

 (1) Partículas de una aleación de aluminio,

 (2) una mezcla de partículas de aluminio y partículas de por lo menos otro metal,

25 (3) una mezcla de partículas de aluminio y partículas de por lo menos un óxido metálico y

 (4) una mezcla de partículas de aluminio y partículas de por lo menos una aleación ó

 (B) partículas de aluminio y

- 1 (II) un material orgánico formador de película, termo-
fugitivo, que consiste esencialmente en por lo menos
el 50 % en peso de un formador orgánico de pelícu-
la, químicamente ionizable, que contiene como mí-
5 nimo 12 átomos de carbono por molécula, y un resto
de material orgánico formador de película que no es
ionizable químicamente, en una relación ponderal de
partículas metálicas a material orgánico formador
de película superior a 3:1.
- 10 a partir de una dispersión acuosa que forma un baño
de revestimiento que, excepto el disolvente, consiste
esencialmente en dichas partículas metálicas y dicho
material orgánico formador de película, estando dicho
material orgánico formador de película y químicamente
15 ionizable, por lo menos ionizado parcialmente y adap-
tado para coagularse y depositarse en presencia de di-
cho compuesto coagulante, y donde
- (A) la relación ponderal de partículas metálicas en
dicho baño a material orgánico formador de pelícu-
20 la en dicho baño se mantiene por encima de 3:1.
- (B) la concentración de material orgánico formador de
película en el baño se mantiene aproximadamente
entre 0,2 y 7 % en peso, basado en el peso total del
baño, y
- 25 (C) el peso total de sólidos no volátiles en dicho ba-
ño se mantiene por debajo de alrededor del 35 %
del peso del baño y
- (c) calentar el substrato y el revestimiento codepositado
resultante sobre el mismo en una zona de calefacción en

30


1 un ambiente esencialmente inerte a dichas partículas
metálicas del revestimiento, a una temperatura de des-
composición superior a la temperatura necesaria para
descomponer el material orgánico formador de película
5 del revestimiento e inferior a la temperatura de difu-
sión de las partículas metálicas, mantener la temperatu-
ra de descomposición hasta que el material orgánico for-
mador de película se ha descompuesto esencialmente y se
han formado en la zona de calefacción los productos
10 gaseosos del mismo, evacuar esencialmente dichos produc-
tos gaseosos de la zona de calefacción, mantener el sub-
strato en la zona de calefacción en un ambiente esencial-
mente inerte a las partículas metálicas y elevar la
15 temperatura de la zona de calefacción hasta una tempe-
ratura de difusión por lo menos 50°F ($27,8^{\circ}\text{C}$), por
encima del punto de fusión del aluminio y por debajo de
unos 2200°F (1204°C) y mantener la temperatura de fusión
y el citado ambiente durante un tiempo superior a una
hora aproximadamente.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
para revestir un substrato con sólidos inorgánicos en par-
tículas, seleccionados entre una frita cerámica y un metal,
que consiste además en:

25 codepositar por coagulación sobre dicho substrato reve-
stido un revestimiento con una relación ponderal de só-
lidos en partículas a material orgánico formador de
película superior a 2,5:1, a partir de una dispersión
acuosa de un material orgánico formador de película,
vaporizable y químicamente ionizable, que
30 (i) contiene como mínimo 12 átomos de carbono por

1 molécula.

(ii) está por lo menos parcialmente ionizado de manera que es sustancialmente soluble en dicho baño acuoso y

5 (iii) se coagula y deposita en presencia del compuesto coagulante y

sólidos inorgánicos en partículas seleccionados entre una frita cerámica y un metal y con una dimensión principal media entre 2 y 70 micras aproximadamente.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho compuesto coagulante es una sal metálica que tiene un pH menor de 7,0 y donde dicho material orgánico formador de película es una resina policarboxílica sintética que está, por lo menos parcialmente neutralizada con una
15 base soluble en agua.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde la resina de ácido policarboxílico tiene (i) un peso equivalente eléctrico entre 1000 y 20.000 aproximadamente y
20 (ii) un índice de acidez entre 30 y 300 aproximadamente.

5.- Un procedimiento según la Reivindicación 1 o 2, donde el compuesto coagulante es una sal.

6.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la sal es una sal de un metal de la primera serie de transición.
25

7.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la sal tiene un pH comprendido entre 3,5 y 4,5 aproximadamente.

8.- Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde la sal está seleccionada entre el grupo formado por
30

1 cloruro de níquel, cloruro cúprico, cloruro cobaltoso, nitra
to cúprico, nitrato de níquel, sulfato cúprico, cloruro de
cinc y mezclas de los mismos.

5 9.- Un procedimiento según la Reivindicación 2,
donde dicha sal metálica se forma, por lo menos en parte,
tratando dicho substrato con un ácido.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 5,
donde la sal se forma por tratamiento del substrato con una
solución que contiene una sal disuelta y un ácido que reac-
ciona con el substrato para formar una sal.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 5,
donde el substrato es metálico y el compuesto coagulante
es una sal metálica.

15 12.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde dicho compuesto coagulante se selecciona entre el
grupo formado por (i) bases que tienen un pH mayor de 10,0,
(ii) sales básicas y (iii) mezclas de las mismas, y dicho
material orgánico formador de película se selecciona entre
20 los monómeros básicos y las resinas que tienen uno o mas
nitrógenos en su estructura molecular y está, por lo menos
parcialmente, neutralizado por un compuesto ácido soluble
en agua.

25 13.- Un procedimiento según la Reivindicación 12,
donde el compuesto coagulante está seleccionado entre bases
con un pH superior a 10,0, sales básicas y mezclas de las
mismas.

30 14.- Un procedimiento según la Reivindicación 13,
donde las sales básicas están seleccionadas entre el grupo
formado por carbonatos, silicatos, oxalatos, salicilatos y
formiatos de metales alcalino-térreos.

1 15.- Un procedimiento según la Reivindicación 13,
donde las bases son hidróxidos de metales alcalino-térreos.

5 16.- Un procedimiento según la Reivindicación 3,
donde la concentración del material orgánico formador de
película en dicho baño se mantiene entre 0,2 y 40 % en
peso aproximadamente.

17.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el compuesto coagulante se aplica al substrato en
forma seca.

10 18.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el revestimiento tiene un espesor medio comprendido
aproximadamente entre 3 y 7 mils. (0,0762 y 0,1778 mm).

15 19.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el revestimiento tiene una profundidad media de unas
3 a 7 mils (0,0762 a 0,1778 mm) y la temperatura de difu-
sión está comprendida aproximadamente entre 1300 y 2100°F
(704 y 1149°C).

20 20.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el revestimiento tiene una profundidad media de unas
3 a unas 7 mils (0,0762 a 0,1778 mm) y la temperatura de
difusión está comprendida aproximadamente entre 1550 y 1950°F
(843 y 1066°C).

25 21.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde la relación ponderal de partículas metálicas en dicho
baño a material orgánico formador de película en el baño
se mantiene entre 5:1 y 20:1.

30 22.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde la concentración de material orgánico formador de
película en el baño se mantiene aproximadamente entre 0,2
y 2 % en peso.

1

23.- Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde la relación ponderal de sólidos en partículas a material formador de película es superior a 5:1.

5

24.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde los sólidos en partículas presentan una dimensión principal media comprendida entre 2 y 25 micras.

10

25.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde la concentración de depositables en el baño está comprendida aproximadamente entre 5 y 25 partes de depositables totales por 100 partes del baño.

15

26.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DE UN SUBSTRATO METALICO ".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de sesenta páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 1 de Marzo de 1978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



30

