



15 DIC. 1978

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

(11) NUMERO	468106
(21) ES	
(22) FECHA DE PRESENTACION	

(10) A 1

468,106

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 27 12 903.9	24 Marzo 1977	Alemania
(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C; B05D	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DELGADOS RECUBRIMIENTOS FIRME MENTE ADHERENTES Y EXENTOS DE POROS SOBRE SUPERFICIES METALICAS".		
(71) SOLICITANTE (S)		
Rütgerswerke Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Mainzer Landstrasse 217, D 6000 Frankfurt/Main 1 (Alemania)		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Heinrich Deibig y Klaus Wollmann		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. Carlos Fernández Candelas		

El invento concierne a un procedimiento para la producción de delgados recubrimientos firmemente adherentes y exentos de poros sobre superficies metálicas, en el cual la superficie metálica es tratada de modo previo y los materiales de recubrimiento son aplicados en fase gaseosa y polimerizados. Tales recubrimientos protegen de la corrosión a las superficies metálicas y a causa de su pequeño espesor son apropiados especialmente para instalaciones de intercambio de calor.

10 Según los procedimientos habituales se recubren superficies metálicas por barnizado, inmersión, rociado, aplicación de polvo o métodos similares, con lo cual sin embargo sólo se pueden aplicar capas relativamente gruesas, que tienen malas conductividades térmicas. De acuerdo con estos métodos no se pueden aplicar capas delgadas que estén exentas de poros.

De acuerdo con el procedimiento Parylen se pueden producir capas muy delgadas prácticamente exentas de poros por pirólisis de paraciclofanos y polimerización de los productos gaseosos de pirólisis sobre cualesquiera superficies. Este procedimiento exige sin embargo monómeros muy caros, un elevado vacío, y un control exacto de la temperatura durante la pirólisis y la polimerización, y por lo tanto es técnicamente muy costoso y antieconómico.

25 Además, se pueden producir recubrimientos a partir de la fase gaseosa mediante polimerización fotolítica. En este procedimiento es desventajosa la utilización de rayos ul-

travioleta, con lo cual sólo se pueden recubrir superficies geométricamente sencillas, fácilmente accesibles.

Además es sabido producir delgadas capas por polimerización por descarga a través de gas. Para ello, sin embargo se necesita el empleo de generadores de alta frecuencia o aparatos similares. De acuerdo con este método se pueden recubrir además, de igual modo, sólo superficies geométricamente sencillas y fácilmente accesibles.

El presente invento se basa por lo tanto en la misión de superar estas desventajas y desarrollar un procedimiento, con el cual se puedan producir delgadas capas exentas de poros, sobre superficies conformadas de cualquier modo deseado.

Se ha mostrado ahora que esta misión se puede resolver de un modo técnicamente avanzado si, de acuerdo con el presente invento, se aplican fenoles y productos de condensación de bajo peso molecular del formaldehído con amoníaco o aminas sobre la superficie a recubrir, siendo evaporados por separado los componentes, y siendo endurecida la mezcla en caliente. Las mejoras ventajosas del procedimiento según el invento se explican en las reivindicaciones secundarias 2 a 8.

Como componente fenólico de la mezcla de monómeros se pueden utilizar fenoles sustituidos o fenoles no sustituidos, por ejemplo fenol, bisfenol A, meta-cresol, 3,5-dimetilfenol, meta-clorofenol, aldehído salicílico, meta-isopropenilfenol, resorcina, 4,4'-difenilol. Los compuestos fenólicos -

pueden ser utilizados tanto por sí solos individualmente como también en mezcla entre sí. Preferiblemente, se emplea bisfenol A. En el caso de utilizarse bisfenol A se agregan al fenol a aplicar en fase vapor preferiblemente 10 a 30% en peso de un óxido metálico ácido o básico, por ejemplo  $Al_2O_3$  ó  $CaO$ .

Como productos de condensación de formaldehído y amina entran en consideración, por ejemplo, hexametilentetramina, bis-(dimetilamino)-metano, el producto de condensación de 1 mol de fenol, 3 moles de formaldehído y 3 moles de dimetilamina (2,4,6-tris-dimetil-aminofenol) y similares, así como mezclas de productos de condensación con formaldehído. Preferiblemente se utiliza hexametilentetramina.

La proporción de mezclado de componente fenólico al producto de condensación con formaldehído se puede hacer variar dentro de amplios límites; sin embargo, se prefieren mezclas que consisten en 50 hasta 95% en peso de componente fenólico.

La superficie metálica a recubrir, con el fin de lograr una adherencia especialmente buena, es previamente tratada por desengrasado, corrosión, fosfatación, cromado u operaciones similares. El tratamiento con vapor de los monómeros se efectúa a presión atmosférica o en vacío, a temperaturas correspondientes. Durante la evaporación de los monómeros puede ser ventajoso refrigerar la superficie a recubrir por medio de medidas apropiadas, por ejemplo introducción de aire o agua.

Después de la aplicación en fase vapor de los monómeros, la mezcla es calentada a 100 hasta 250°C, preferiblemente a 150 hasta 200°C, con lo cual se genera un recubrimiento exento de poros y firmemente adherente. La duración del endurecimiento asciende a 1 hasta 3 horas.

El espesor de la capa, dependiendo de la cantidad de monómero empleado, es de 1 a 30  $\mu$ . También es posible producir capas más delgadas o más gruesas. El recubrimiento, según la norma DIN 54.161, está exento de poros.

De acuerdo con el procedimiento según el invento se pueden producir, a partir de monómeros muy baratos, de manera sencilla, recubrimientos resistentes a la corrosión. Dado que el procedimiento según el invento se lleva a cabo en fase gaseosa y no se necesitan dispositivos adicionales de ningún tipo, tales como irradiadores de ultravioletas o tramos de alta frecuencia o similares, se pueden recubrir correctamente incluso piezas de gran tamaño, con superficie complicada.

En el ejemplo siguiente se explica con mayor detalle el procedimiento de acuerdo con el invento.

#### EJEMPLO

En un sistema de aparatos de laboratorio para recubrimiento a base de vidrio se sujeta un tubo de hierro desengrasado y fosfatado de 2 m de longitud y 3 cm de diámetro y se refrigera haciendo pasar agua a su través. Sobre el tubo de hierro refrigerado se aplican en fase vapor, con paso por encima suyo de nitrógeno procedente de un evaporador a 210°C,

en primer lugar  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  de hexametilentetramina y luego a  $250^\circ\text{C}$ ,  $2,0 \text{ mg/cm}^2$  de bisfenol A. El bisfenol A a aplicar en fase vapor contiene 20% de óxido de aluminio. Después de la aplicación en fase vapor se detiene la refrigeración del tubo de hierro, y dicho tubo de hierro se calienta haciendo pasar a su través aire caliente durante 30 minutos a  $110^\circ\text{C}$  y a continuación durante 30 minutos a  $180^\circ\text{C}$ , y los componentes aplicados en fase vapor son totalmente endurecidos.

Se obtiene un recubrimiento de color dorado de  $8 \mu$  de espesor con las siguientes propiedades:

Porosidad (DIN 53.161) : P1 a P2;

sección de retículo (DIN 53.151) : Gt0 a Gt1;

dureza de lápiz : 1 a 2.

Después de funcionamiento durante seis meses en agua marina hirviendo, el tubo de hierro no manifiesta ningún fenómeno de corrosión.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de delgados recubrimientos firmemente adherentes y exentos de poros sobre superficies metálicas en el cual la superficie metálica es tratada previamente y los materiales de recubrimiento son aplicados en fase gaseosa y polimerizados, caracterizado por que se aplican fenoles y productos de condensación de bajo peso molecular de formaldehído con amoníaco o aminas sobre la superficie a recubrir, siendo evaporados los componentes por separado, y endureciéndose la mezcla totalmente en caliente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de monómeros consiste en 50 a 95% en peso de fenoles y 5 a 50% en peso de productos de condensación de formaldehído con amoníaco o aminas.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los componentes de la mezcla de monómeros son aplicados simultáneamente en fase vapor a partir de dos diferentes evaporadores.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los componentes de la mezcla de monómeros son aplicados sucesivamente en fase de vapor a partir del mismo evaporador.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como componente fenólico se utiliza bisfenol A.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado

terizado porque al bisfenol A a aplicar en fase vapor se aña  
de 10 a 30% en peso, referido al peso del fenol, de un óxido  
metálico ácido o básico.

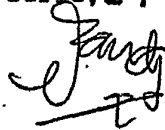
5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracte-  
terizado porque como óxido metálico se utiliza óxido de alu-  
minio.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7,  
caracterizado porque como producto de condensación de formal-  
dehído/amina se utiliza hexametilentetramina.

10 9.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DELGADOS -  
RECUBRIMIENTOS FIRMEAMENTE ADHERENTES Y EXENTOS DE POROS SOBRE  
SUPERFICIES METALICAS.

14 Tal como se describe y reivindica en la presente -  
Memoria Descriptiva que consta de siete hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 21 MAR 1978

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. J. J.' or similar, written over a horizontal line.