

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de ⁽¹⁸⁾ **ES** ⁽¹¹⁾ **475.207** ⁽¹⁰⁾ **A1**
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 51 498.3	(32) FECHA 18.11.1977	(33) PAIS ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 27 D	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION " PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS SOBRE LA SUPERFICIE DE SUBSTRATOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CONECTADOS COMO CÁTODOS, MEDIANTE CATOFORESIS "		
(71) SOLICITANTE (S) BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Am Neumarkt 30, 2000 Hamburg 70, Alemania		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Udo STRAUSS y Dr. HANS-JOACHIM STREIBERGER		
(73) TITULAR (ES) BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft		
(74) REPRESENTANTE VICTOR GIL VEGA		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para obtener recubrimientos sobre superficies de substratos de conductividad eléctrica conectados como cá
5 todo, mediante catoforesis, en un baño de recubrimiento a base de soluciones acuosas y/o dispersiones acuosas de sales de agentes filmógenos catiónicos y/o áci
dos inorgánicos.

Como es sabido se pueden precipitar en un electrobaño de inmersión recubrimientos sobre un cáto
10 do, conectando para ello una corriente continua entre un ánodo y un cátodo, que se hallan sumergidos en el electrobaño de inmersión. El electrobaño de inmersión o baño de recubrimiento contiene soluciones acuosas o
15 dispersiones acuosas de sales de agentes filmógenos catiónicos con ácidos orgánicos y/o inorgánicos, que eventualmente contienen los pigmentos y cargas usuales. El valor pH del baño de inmersión se ajusta por lo general a un valor comprendido entre 1 y 9. Bajo la
20 influencia de la corriente continua, precipita el agen
te filmógeno catiónico sobre el substrato conectado co
mo cátodo, mientras que los ácidos empleados para la neutralización emigran hacia el ánodo, donde se enri-
quecen.

25 Como electrodos únicamente se pueden emplear hasta ahora, sin perturbaciones, electrodos de grafito. El empleo de electrodos de hierro o de acero

no es realizable en la práctica, puesto que dichos materiales se degradan y descomponen con relativa rapidez. El hierro origina además perturbaciones en el baño de recubrimiento al disolverse en él, de modo que la precipitación del agente filmógeno catódico sobre el cátodo se ve influenciada negativamente.

También los llamados electrodos de acero noble inoxidable, de gran resistencia a los ácidos, pueden ser utilizados tan solo condicionalmente, puesto que son atacados fuertemente en forma de corrosión por puntos, sobre todo en baños de recubrimiento catódico que contengan iones de cloruro. Esta corrosión por puntos origina finalmente la disolución total incluso de los ánodos de acero noble. Se ha comprobado que en una pila eléctrica de inmersión que contenga iones de cloruro, se disuelven aproximadamente 0,25 mg de hierro/culombio. El valor teórico para la disolución completa viene a ser de 0,29 mg de pérdida de hierro/culombio. En la práctica viene a significar esto que, bajo un esfuerzo constante, los ánodos de acero noble se disuelven con exactamente la misma rapidez que los electrodos sencillos de hierro o acero, a no ser que sean empleados en baños de recubrimiento que estén exentos ampliamente de iones de cloruro. Los iones de cloruro, de acción especialmente perjudicial, llegan a los baños de recubrimiento al emplearse ácido clorhídico.

drico en calidad de neutralizador, o bien también como impureza por las resinas sintéticas, pigmentos y cargas de calidad técnica. Así, por ejemplo, contienen iones de cloruro las resinas epoxídicas usuales en la práctica. Este contenido de iones de cloruro no molesta naturalmente cuando el medio de recubrimiento se aplica en una forma que no sea el electrobarnizado catiónico por inmersión.

El presente invento se ha propuesto eliminar la corrosión por puntos de los ánodos de acero noble en el electrobarnizado catódico por inmersión.

Este problema es resuelto sorprendentemente mediante un baño de recubrimiento para recubrir - por vía catódica superficies de sustratos de conductividad eléctrica, conectados como cátodo, en un procedimiento eléctrico de barnizado por inmersión, a base de soluciones acuosas y/o dispersiones acuosas - de sales de agentes filmógenos catiónicos con ácidos orgánicos y/o inorgánicos, baño que está caracterizado por contener disueltos en él iones de cloruro y iones de nitrato y/o iones de nitrito en una proporción en peso de 0,01 a 8 partes de iones de cloruro por 1 parte de iones de nitrato y/o iones de nitrito.

Se ha descubierto que los mejores resultados se obtienen cuando el baño de recubrimiento contiene al menos 40 mg de iones de cloruro por litro.

A pesar de que los iones de nitrato pueden

proceder por lo general de un nitrato cualquiera, es no obstante especialmente ventajoso disolver en el baño de recubrimiento nitrato de cobre en calidad de donante de iones de nitrato.

5 Es objeto del invento la utilización del baño de recubrimiento descrito para obtener recubrimientos sobre substratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, mediante cataforesis y siguiente se secado al horno del recubrimiento.

10 Objeto del invento es asimismo el procedimiento para la obtención de recubrimientos sobre substratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, mediante cataforesis y empleando el baño de recubrimiento de acuerdo con el invento, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que como ánodo se conecta un electrodo de acero noble inoxidable con un contenido de al menos 12 % de Cr, 0 a 17 % de Ni, 0 a 3 % de Mo, 0 a 0,5 % de C, 0 a 1 % de Si, 0 a 2 % de Mn y, eventualmente, otras partes pequeñas de Al, Ti, Nb y Ta. Son empleados con preferencia aceros nobles inoxidables que poseen una estructura austenítica.

20 Los recubrimientos se obtienen sumergiendo el substrato que se desea recubrir bajo tensión en el baño de recubrimiento, con lo que tiene lugar entonces la precipitación cataforética del agente filmógeno catiónico.

En una forma modificada de realización se obtienen los recubrimientos también sumergiendo el -
substrato que se desea recubrir, sin corriente en el
baño de recubrimiento, después de lo cual tiene lugar
5 la precipitación cataforética del agente filmógeno ca-
tiónico.

También se pueda proceder a rociar la su-
perficie del substrato que va a ser recubierto, con
el líquido del baño de recubrimiento, antes de que ten-
ga lugar la precipitación cataforética.
10

El objeto del invento permite por vez pri-
mera el empleo de aceros nobles inoxidable como áno-
dos de utilización continua en el electrobarnizado ca-
taforético por inmersión, sin que se produzca una co-
rosión perforante y la descomposición consiguiente -
15 del ánodo. Se ha comprobado que, permaneciendo lisa -
la superficie del electrodo de acero noble, se produ-
cen ya tan solo pérdidas de hierro de 0,01 mg/culombio.
Si se intercala además adicionalmente una membrana de
diálisis entre el ánodo y el cátodo, asciende la pér-
dida de hierro ya tan solo a 0,004 mg/culombio. El em-
20 pleo de membranas de diálisis como membranas semiper-
meables o en forma de diafragmas intercambiadores de
iones, es en sí conocido. Estas membranas tienen casi
25 siempre la forma de celdas divididas o de recipientes
y respectivamente cajas, en los que está dispuesto el
ánodo.

Resultó sorprendente y no previsible que este efecto preponderantemente positivo se produjera únicamente cuando en el baño de recubrimiento existan a un mismo tiempo iones de cloruro y iones de nitrato y/o de nitrito en forma disueltos. Al mismo tiempo es decisiva la relación cuantitativa entre iones de cloruro disueltos y iones de nitrato disueltos y/o iones de nitrito disueltos. La relación asciende a de 0,01 a 8 partes de iones de cloruro por 1 parte de iones de nitrato y/o iones de nitrito. Si la relación varía de modo que exista una mayor parte de iones de nitrato y/o de nitrito, no es ello crítico. En cambio se presenta la corrosión perforante inmediatamente cuando la relación varía de modo que existan en el baño de recubrimiento más iones de cloruro que los que corresponden a la relación reivindicada entre iones de cloruro e iones de nitrato y/o iones de nitrito. Mientras en baños de recubrimiento que no contienen iones de nitrato y/o iones de nitrito, sino tan solo iones de cloruro, la corrosión perforante se hace cada vez más intensa y el ánodo se descompone cada vez más rápidamente cuanto más alto sea el contenido de iones de cloruro en el electrobaño de inmersión, tanto más sorprendente resultó que, a la inversa, la corrosión perforante resulte cada vez menor, mientras más iones de cloruro existan en el baño, a condición de que también existan en el baño iones de nitrato -

y/o de nitrito en la relación determinada de 0,01 a 8 partes en peso de iones de cloruro por 1 parte en peso de iones de nitrato y/o de nitrito.

5 Para conseguir resultados especialmente buenos, es conveniente y ventajoso ajustar el contenido de iones de cloruro en el electrobaño de inmersión a un valor de al menos 40 mg de iones de cloruro por cada litro de baño de inmersión. A esta cantidad hay que agregar entonces la cantidad correspondiente de iones de nitrato y/o de nitrito.

10 La exclusión prácticamente total de la corrosión perforante en electrodos de acero noble inoxidable se basa en la presencia de iones de nitrato o de iones de nitrito en el baño de recubrimiento. El efecto se produce también cuando existen conjuntamente iones de nitrato y iones de nitrito. El ajuste de las concentraciones deseadas de iones de cloruro, iones de nitrato y/o iones de nitrito, tiene lugar por lo general mediante la adición de sales que se disuelven en el baño de recubrimiento. Generalmente se trata de sales alcalinas o sales alcalinotérreas, si bien son apropiados también el nitrato amónico y el nitrato manganésico. Estas sales pueden ser utilizadas por sí solas o mezcladas entre ellas. Al emplearse o utilizarse a la vez nitrato de plata y nitrito de plata, se pueden reducir al mismo tiempo cantidades demasiado altas de iones de cloruro solubles, mediante forma

ción de cloruro de plata insoluble. Como especialmen
te ventajoso se recomienda el empleo o la utilización
a la vez de nitrato de cobre, ya que con esta sal se
consigue al mismo tiempo un efecto doble, que no se
5 refiere tan solo a la acción positiva de los iones -
de nitrato en el ánodo, sino también al hecho de que
se precipitan sobre el ánodo iones de cobre junto con
los aglomerantes filmógenos, contribuyendo a una mejo
ra de la protección anticorrosiva de las películas de
10 recubrimiento y de la adherencia sobre los metales ca
tódicos. Esta acción de los iones de cobre sobre el -
cátodo es conocida, y no se reivindica aquí.

Dentro del marco de la presente patente
se entienden por sustratos de conductividad eléctri
ca que han de formar el cátodo que se dota del recu
15 brimiento, objetos metálicos consistentes en hierro,
acero y aleaciones de hierro con otros metales.

La precipitación de agentes filmógenos ca
tiónicos mediante cataforesis, es en sí conocida. Pe
ra ello se conectan las piezas de trabajo de conducti
20 vidad eléctrica como cátodo sobre el que se precipi
tan los agentes filmógenos catiónicos en calidad de
recubrimiento. En contraposición a la precipitación
anaforética, no se disuelven los iones metálicos de
25 la superficie metálica que va a ser recubierta. Los
agentes filmógenos que han de ser precipitados para
la cataforesis, son normalmente homo y/o copolimeriza

dos básicos o anfóteros, policondensados y/o productos de poliedición y/o combinaciones de las tres clases mencionadas.

5 Para la obtención y utilización de estos agentes filmógenos catiónicos no se solicita protección. Estos productos están descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.276.260 ó en la patente francesa nº 1.313.355 así como en las solicitudes de patente alemanas publicadas nº 2.252.536, 2.320.301 y 2.357.075. Por lo general son apropiadas todas las resinas sintéticas precipitables por cataforesis. Sustancial para el invento es únicamente la presencia simultánea de iones de cloruro y iones de nitrato y/o iones de nitrito en el baño de recubrimiento que contiene las resinas sintéticas, en especial cuando se van a utilizar en el procedimiento de electrobarnizado por inmersión electrodos de acero inoxidable en calidad de ánodos.

10

15

Tampoco para la preparación de las soluciones acuosas o dispersiones acuosas de sales de tales agentes filmógenos catiónicos se solicita protección. Se lleva a cabo de la manera conocida, por métodos conocidos. Como ejemplo se puede mencionar el disolver o dispersar en agua soluciones de los aglomerantes filmógenos en disolventes orgánicos, mediante combinación con ácidos orgánicos o inorgánicos apropiados. En general es conveniente ajustar el va-

20

25

lor pH de las soluciones o dispersiones a un valor de entre 1 y a lo sumo 9, con preferencia de entre 3 y 8,5.

5 Como componente ácido que actúa como -
anión en aglomerantes precipitables por vía catafo-
rática, son aprovechables practicamente todos los
ácidos inorgánicos y/u orgánicos conocidos o sus de-
rivados. A manera de ejemplo pueden citarse el áci-
do clorhídrico, el sulfúrico, el fosfórico, el car-
bónico, el acético, el propiónico, el fórmico, el -
10 cítrico, el láctico, el málico, el maleico, el fumá-
rico, el ftálico, así como los monoésteres de los -
ácidos maleico, fumárico o ftálico, con alcoholes -
mono o polivalentes, y asimismo muchos otros compues-
tos que, en forma disociada, actúan como ácidos.

15 En el baño acuoso de recubrimiento se en-
cuentran los agentes filmógenos catiónicos, o bien -
por sí solos, o bien en combinación con otras resinas
sintéticas precipitables por vía cataforética, solu-
bles en agua o dispersibles en agua, mezcladas con -
20 los agentes filmógenos catiónicos. La cantidad en pe-
so de estas otras resinas sintéticas adicionales no
debe convenientemente ser por lo general mayor que -
la cantidad en peso de las sales de los aglomerantes
precipitables por vía cataforética. Al igual que en
25 otros materiales de recubrimiento, el baño de recubri-
miento puede contener asimismo otras materias auxilia

res precipitables por vía cataforética, tales como, por ejemplo, pigmentos, cargas, catalizadores del endurecimiento, agentes para mejorar la igualación, -
5 agentes antiespumantes, agentes para mejorar la adherencia, y otros.

Según las necesidades, pueden emplearse disolventes adicionales, tales como, por ejemplo, alcoholes como isopropanol, butano, o también otros como el tetrahidrofurano; hidrocarburos alifáticos y/o
10 aromáticos, ésteres, éteres, ésteres atácticos y otros, para influir de manera favorable en las propiedades de disolución y las propiedades de dispersión en el baño de recubrimiento.

Las condiciones para la precipitación cataforética son las usuales en la práctica. Así, por
15 ejemplo, se hacen precipitar los recubrimientos a tensiones continuas usuales de entre 2 y 500 voltios, - con preferencia de 50 a 300 voltios, y a una temperatura de preferentemente entre 20° y 40° C, en un lapso de tiempo de 0,3 a 5 minutos. Según la clase de -
20 agente filmógeno catiónico empleado, y según las condiciones de precipitación, se obtienen recubrimientos con un espesor de capa de hasta 40 µm. Una vez finalizado el recubrimiento, se retiran del baño de recubrimiento
25 las superficies recubiertas de metal férreo, se lavan convenientemente con agua, y para su endurecimiento se caldean durante 5 a 180 minutos a tempera

5 tures de 80° a 250° C, para ser secadas al calor. El tiempo de secado al calor desciende al subir la temperatura. Los mejores resultados se obtienen a temperaturas de secado al horno de entre 120° y 190° C, y tiempos de secado al horno de entre 40 y 15 minutos.

10 Como ánodo se propone, además de los electrodos de carbón usuales, también un electrodo de acero noble inoxidable, con un contenido de al menos 12% de Cr, o a 17 % de Ni, 0 a 3 % de Mo, 0 a 0,5 % de C, 0 a 1 % de Si, 0 a 2 % de Mn y, eventualmente, otras partes pequeñas de Al, Ti, Nb y Ta. Los aceros nobles
15 inoxidables aquí propuestos poseen con preferencia estructuras austenítica, si bien son apropiados también los de estructura ferrítica y martensítica. Como ejemplo de clases de acero noble inoxidable se citan clases de acero con las composiciones siguientes en % en peso:

Nombre abreviado y número de material según DIN 17.440		Composición
1. X5CrNi18/9	- 1.4301	de 0,07 % C, 1,0 % Si, 2,0 % Mn, 18,0 % Cr, 10,0 % Ni;
2. X10CrNiTi18/9	- 1.4541	0,1 % C, 1,0 % Si, 2,0 % Mn, 18,0 % Cr, 10,0 % Ni, 0,5 % Ti;
3. X10CrNiMoTi18/10	- 1.4571	0,1 % C, 1,0 % Si, 2,0 % Mn, 17,5 % Cr, 11,5 % Ni, 2,25 % Mo, 0,5 % Ti;
4. X6CrMo17	- 1.4113	0,07 % C, 1,0 % Si, 1,0 % Mn, 17,0 % Cr, 1,0 % Mo.

El efecto excelente de los baños de recubrimiento con contenido adicional de iones de cloruro y iones de nitrato y/o iones de nitrito en la relación de 0,01 a 8 partes de iones de cloruro por 1 parte de iones de nitrato y/o iones de nitrito, se ilustra a base de los ejemplos siguientes. Las partes mencionadas en ellos son partes en peso, y los tantos por ciento son tantos por ciento en peso.

Obtención de un agente filmógeno catiónico A

Se prepara una resina catiónica conforme a la solicitud de patente alemana publicada nº 2.320.301, que representa un producto de condensación Mannich a base del producto de la reacción entre una resina bisfenólica modificada A de formaldehído y aminas secundarias, y resinas epoxídicas.

A 1.100 partes (4,8 moles) de bisfenol A, 917,5 partes (8,7 moles) de dietanolamina, 332,5 partes (2,5 moles) de di-2-metoxietilamina y 375 partes de isopropanol, se agregan a gotas, a temperatura de 20 a 25° C, 984 partes (13,1 moles) de formalina al 40%. Se agita durante una hora a 30° C, y seguidamente se calienta durante 3 horas a 80° C. Bajo un vacío débil se expulsan por destilación el isopropanol y el agua. Se obtiene un producto de condensación Mannich en forma de masa amarilla similar a la resina, con un contenido de sólidos de 91 %.

2.542 partes de este producto de condensación

ción Mannich se mezclan con 70 partes de paraformaldehído, y se condensan durante 9 a 10 horas a 70° C. Se obtiene una masa viscosa con un contenido de sólidos de 90 %.

5 De ésta se hacen reaccionar durante 3 horas a 60° C 544 partes de la base Mannich con 136,5 partes de un producto de reacción corriente en el mercado a base de bisfenol A y epiclorhidrina (valor epoxídico: 0,2) (resina epoxídica "epoxi 1/33" de la casa Chemanol), y 54,5 partes de un producto de reacción corriente en el mercado a base de pentaeritrita y epiclorhidrina (valor epoxídico: 0,57) ("Epoxin 162" de la casa BASF AG), empleando 34 partes de éster dimetilglucólico.

10 Se obtiene una resina clara viscosa con un peso molecular medio de 860 y un contenido residual de formaldehído de 0,3 %. El sólido asciende a 70 %.

Obtención de un agente filmógeno catiónico B

15 Se preparó un agente filmógeno precipitable por vía cataforética de la manera siguiente, conforme a las indicaciones de la solicitud de patente alemana publicada nº 2.252.536:

20 100 partes de un éster poliglicidílico de bisfenol A (peso equivalente de epóxido: 910; punto de fusión: 96° a 104° C; índice de hidróxilo: 0,34)

25 se disuelven en 367,2 partes de N-metilpirrolidona y

244,8 partes de 4-metoxi-4-metilpentanona,
y se agregan
517,0 partes de un diisocianato parcialmente encu-
bierto, obtenido mediante la reacción de
5 548,0 partes de 2-4-diisocianato de tolueno con
260,5 partes de 2-etilhexanol.

Después de agregar 5 gotas de dibutil-
taño dilaurico en calidad de catalizador, se calienta
esta mezcla a 100° C, hasta que no pueden comprobarse
10 ya grupos de isocianatos libres.

A continuación se enfría hasta 60° C, agrá-
gándose a la carga 79,2 partes de dietilamina.

Se vuelve a calentar de nuevo a 100° C, -
manteniéndose esta temperatura durante 2 horas. Des-
15 pués de enfriar se obtiene una resina de poliuretano
auto-reticulante que es precipitable por vía cataforé-
tica, con un contenido de sólido de 73,5 %.

Obtención de un agente filmógeno catiónico C

Conforme al ejemplo 1 de la solicitud de
20 patente alemana publicada y, examinada nº 1.276.260
se obtiene un agente filmógeno precipitable por vía
cataforética:

Una solución de un copolimerizado, obte-
nida de la manera usual por polimerización en solución
25 a partir de

200 partes de N-vinilimidazol,
250 partes de 2-oxahexilamida del ácido acrílico,

300 partes de éster 2-etilhexílico del ácido acrí-
lico,
200 partes de estireno y
50 partes de éster 4-hidroxibutílico del ácido
5 acrílico, en
1000 partes de butanol,
se neutraliza con ácido clorhídrico hasta un valor pH
de 5,2. El contenido de sólido asciende a aproximada-
mente 50 %.

10

Ejemplo

Para la preparación de un baño de recubri-
miento se neutralizan 385 partes en peso del agente -
filmógeno catiónico A, precipitable por vía cataforé-
tica, con 2 % en peso de ácido acético glacial, con
15 relación al sólido del agente filmógeno A. A continua-
ción se agregan 221 partes en peso de una pasta pig-
mentaria homogeneizada en un molino de tres cilindros,
que está compuesta por

366 partes en peso del agente filmógeno A descrito
20 más arriba, mezclado con ácido acético,
174 partes en peso de talco,
45 partes en peso de negro de humo,
90 partes en peso de alcoholes grasos alifáticos
con 10 a 14 átomos de C,
25 325 partes en peso de isopropanol.

La mezcla se diluye con agua desionizada,
hasta un contenido de sólido de 12 % y, antes de comen

zer la precipitación, se agita durante 48 horas a 30°C. El valor pH del baño de recubrimiento diluido asciende a 7,9. De este baño de recubrimiento se separan porciones de 1.000 c.c. cada una, recibiendo cada porción las adiciones siguientes:

5

- a) En 1.000 c.c del baño de recubrimiento se ajusta un contenido de iones de cloruro de 280 mg/litro mediante la adición de cloruro sódico.
- b) A 1.000 c.c. del baño de recubrimiento se agrega una cantidad tal de cloruro sódico, que el contenido de iones de cloruro ascienda a 280 mg/litro. Además, se agregan 70 mg de nitrato amónico.
- c) En 1.000 c.c. del baño de recubrimiento se disuelve una cantidad tal de cloruro potásico, que el contenido de iones de cloruro ascienda a 280 mg/litro. Además se agregan 187 mg de nitrato de plata.
- d) En 1.000 c.c. del baño de recubrimiento se disuelve una cantidad tal de cloruro amónico, que el contenido de iones de cloruro ascienda a 60 mg/litro. Además se disuelven otros 35mg de nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

10

15

20

25

Con los baños de recubrimiento a, b, c y d se recubren entonces, en siempre iguales condiciones de precipitación, chapas de hierro de 10x10 cm conectadas como cátodo.

Un electrodo de acero noble inoxidable X5CrNi18/9 - 1.431, con la composición de 0,07 % de C, 1,0 % de Si, 2,0 % de Mn, 18,0 % de Cr y 10,0 % de Ni, se sumerge como ánodo en el baño de recubrimiento, que durante el tiempo de precipitación se mantiene a una temperatura de 30° C. En un separador de chapas de trabajo continuo se recubren 100 chapas con un término medio de 40 culombios/chapas.

5

De manera proporcional a la cantidad de corriente precisa para la precipitación de los recubrimientos sobre las chapas conectadas como cátodo, se disuelven del ánodo sumergido en el baño de recubrimiento 1 a 0,25 mg de Fe/culombio, presentando corrosión perforante.

10

15

En los ánodos sumergidos en los baños de recubrimiento lb, lc y ld asciende el equivalente de disolución en los ánodos a tan solo 0,01 mg de Fe/culombio, sin que aparezcan fenómenos de corrosión perforante.

20

Se repite el ensayo ld, si bien con la diferencia de que el ánodo de acero noble empleado se encuentra en una caja dializadora circundada por una membrana semipermeable. La caja está cerrada frente al baño y, por encima del nivel del líquido, posee conducciones de admisión y evacuación para el líquido dializador. En este caso asciende el equivalente de disolución en los ánodos ya tan solo a 0,004 mg de

25

Fa/culombio.

El mismo resultado se obtiene si en lugar del baño de recubrimiento con el agente filmógeno A - se emplean baños de recubrimiento con los agentes filmógenos B y C.

5

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft, con domicilio en Am Neumarkt 30, 2000 HAMBURG 70, (Alemania), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de substratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, mediante catáforesis, en un baño de recubrimiento a base de soluciones acuosas y/o dispersiones acuosas de sales de agentes filmógenos catiónicos con ácidos orgánicos y/o inorgánicos, caracterizado porque el baño de recubrimiento contiene disueltos adicionalmente iones de cloruro y iones de nitrato y/o iones de nitrito en una proporción en peso de 0,01 a 8 partes de iones de cloruro por 1 parte de iones de nitrato y/o iones de nitrito.

2.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de substratos de conductividad eléctrica conectados como cátodos, mediante catóforesis, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el baño de recubrimiento contiene al menos 40mg de iones de cloruro por cada litro de baño de recubrimiento.

3.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de substratos de conductividad eléctrica conectados como cátodos, mediante catóforesis,

sis, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los iones de nitrato proceden de nitrato de cobre disuelto en el baño de recubrimiento.

5 4.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodos, mediante catoforesis, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente filmógeno catiónico del baño de recubrimiento se obtiene mediante la reacción entre
10 una resina epoxídica y una base Mannich a base de un fenol condensado, una amina secundaria que lleva un grupo hidroxialcoholo, y formaldehído.

15 5.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodos, mediante catoforesis, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente filmógeno catiónico del baño de recubrimiento se obtiene mediante la reacción entre
20 una resina epoxídica y una amina y/o un ácido aminocarboxílico y/o un diisocianato.

25 6.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre la superficie de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodos, mediante catoforesis, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente filmógeno catiónico del baño de recubrimiento es un copolimerizado, en el que están incorporados por polimerización

- 5
- 10
- 15
- 1º. 3% a 50 % en peso de al menos un compues-
to mono o bicíclico con un heterociclo de
cinco a seis eslabones, que contiene de 1
a 3 heteroátomos, de los que uno es un áto
mo de nitrógeno, que lleva un grupo vinilo;
 - 2º. 3% a 30 % en peso de al menos una amida,
alcoholamida, oxialcoholamina y/o oxalcolg
hiamida del ácido acrílico o metacrílico;
 - 3º. 20% a 94 % en peso de al menos un éster al
cohólico de los ácidos acrílico o metacrí-
lico, y/o al menos un alcohol o vinilbence
no, así como eventualmente, de manera adi-
cional
 - 4º. no más de 30 % en peso de al menos otro co
monómero sin saturar etilénicamente.

20

7.- Procedimiento para obtener recubrimiento
tos sobre sustratos de conductividad eléctrica conec-
tados como cátodo, mediante cataforesis en un baño de
recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a
6, caracterizado porque como ánodo se conecta un elec-
trodo de acero noble inoxidable con un contenido de al
menos 12 % de Cr, 0 a 17 % de Ni, 0 a 3 % de Mo, 0 a
0,5 % de C, 0 a 1 % de Si, 0 a 2 % de Mn y, eventualmente
ta, otras partes pequeñas de Al, Ti, Nb y Ta.

25

8.- Procedimiento para obtener recubrimiento
tos sobre superficies de sustratos de conductividad
eléctrica conectados como cátodo, mediante cataforesis

5 en un baño de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, y secado a continuación al horno del recubrimiento precipitado, caracterizado porque el sustrato que ha de ser recubierto se sumerge sin corriente en el baño de recubrimiento, teniendo lugar después la precipitación cataforética.

10 9.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre superficies de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, por medio de catforesis en un baño de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, y secado a continuación al horno del recubrimiento precipitado, caracterizado porque el sustrato que ha de ser recubierto se sumerge bajo tensión en el baño de recubrimiento, teniendo lugar a continuación la precipitación cataforética.

20 10.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre superficies de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, por medio de catforesis en un baño de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, antes de sumergirse en el baño de recubrimiento, el sustrato que se va a recubrir se rocía con el baño de recubrimiento, teniendo lugar a continuación la precipitación cataforética en el baño de recubrimiento.

25 11.- Procedimiento para obtener recubrimientos sobre superficies de sustratos de conductividad eléctrica conectados como cátodo, mediante catforesis

