



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A3
		21	476.421		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			29-XII-78		

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

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			E23F
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	"Mejoras en el procedimiento de autodeposición en baños de recubrimiento con control y reposición continua".		
66	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	Solicitud USA 866.053 de 30-12-77		
71	SOLICITANTE (S)		
	AMCHEM PRODUCTS, INC., una corporación organizada bajo las leyes del Estado de Pennsylvania.		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	Brookline Avenue, <u>Ambler</u> , <u>Pennsylvania</u> , U.S.A.		
72	INVENTOR (ES)		
	Harry M. Leister, Joseph C. Donovan y Wilbur S. Hall		
73	TITULAR (ES)		
74	REPRESENTANTE		
	Carlos Fernández Candales		

CAMPO DEL INVENTO

La autodeposición de materiales formadores de película resinosa es un perfeccionamiento relativamente reciente en la técnica de recubrir superficies metálicas y, por lo tanto, sólo unas pocas instalaciones comerciales -
5 utilizan tales procedimientos. El procedimiento tiene un cierto número de claras ventajas con respecto a los convencionales procedimientos de recubrimiento de metales mediante eliminación de la necesidad de disolventes orgánicos comúnmente empleados con procedimientos de inmersión o de -
10 atomización o rociado sin las elevadas necesidades de energía del recubrimiento electrolítico. En la práctica, no obstante, la introducción comercial de la autodeposición, como un procedimiento económico para recubrir un metal de
15 modo continuo a gran escala, se ha encontrado con dificultades que no podían ser previstas a escala de laboratorio ni a pequeña escala ni en operaciones intermitentes. Tal como se utiliza aquí, se pretende que el término autodeposición abarque procedimientos de recubrimiento en los cuales una composición formadora de recubrimiento con baja -
20 concentración de sólidos, usualmente del orden de alrededor de 10% hasta 15% en peso de partículas formadoras de película dispersadas en una composición ácida acuosa, es empleada para depositar un recubrimiento de partículas sobre una superficie metálica sumergida en la composición, -
25 de manera tal que la concentración de sólidos del recubrimiento depositado sea substancialmente mayor que la concen

tracción de sólidos de la composición de recubrimiento, y de una manera tal que el recubrimiento aumente en espesor o peso cuanto más largo sea el tiempo en que la superficie metálica esté sumergida allí, sin la ayuda de ninguna fuerza impulsora aplicada exteriormente, por ejemplo electricidad. -

5 Composiciones que tienen la capacidad de depositar partículas formadoras de recubrimiento a partir de una dispersión acuosa ácida de las mismas, de la manera descrita arriba, - son denominadas aquí como composiciones de recubrimiento -

10 autodepositantes. Para un trabajo comercial práctico, se prefiere que dichos procedimientos de recubrimiento con autodeposición sean aptos para trabajar substancialmente de modo continuo. Con el fin de proporcionar un trabajo substancialmente continuo, la composición de recubrimiento debe ser

15 tal que el baño que está trabajando pueda ser repuesto continuamente con un concentrado acuoso de partículas formadoras de recubrimiento, sin ningún cambio importante en la calidad del recubrimiento ni en la capacidad formadora de recubrimiento. Para formular las composiciones de recubrimien-

20 to autodepositantes, están presentes generalmente ingredientes no esenciales que pueden no ser consumidos en el procedimiento de recubrimiento con la misma velocidad que los ingredientes esenciales. La concentración de ingredientes no esenciales en el baño en trabajo tiende a aumentar mientras el

25 baño es repuesto continuamente. La acumulación de ingredientes no esenciales puede afectar desfavorablemente al procedimiento de recubrimiento de un cierto número de maneras, in-

cluyendo la estabilidad del baño propiamente dicho, su aptitud para recubrir y la calidad de los recubrimientos formados. Un baño de recubrimiento en trabajo continuo está cambiando constantemente, de manera que si la calidad del recubrimiento y la capacidad formadora de recubrimien
5 to han de ser mantenidas después de sucesivas reposiciones del baño, es necesario adoptar medidas para evitar efectos perjudiciales sobre la calidad formadora de recubrimiento del baño, que en caso contrario serían provocados por cambios en las características de trabajo del ba-
10 ño. Este invento se dirige a crear un procedimiento para la reposición continua de una composición de recubrimiento autodepositante que haga posible que el baño sea hecho funcionar continuamente sin perjudicar la capacidad formadora de recubrimientos de la composición ni la calidad de
15 los recubrimientos producidos.

TECNICA ANTERIOR

Se describen procedimientos de recubrimiento con autodeposición en un cierto número de patentes, incluyendo
20 do las patentes de los Estados Unidos números 3.585.084 y 3.592.699, cedidas al cesionario de la presente solicitud.

La patente de los Estados Unidos número 3.709.743 describe una composición de recubrimiento acuosa ácida de una resina y ácido nítrico, hecha trabajar preferiblemente
25 te a un pH por debajo de 2.

La patente surafricana número 72/1146 describe una

composición de recubrimiento acuosa ácida que contiene de 5 a aproximadamente 550 g/l de sólidos de resina, un compuesto soluble que contiene iones férricos en una cantidad equivalente a aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 3,5 g/l de ión férrico y ácido en una cantidad suficiente para conferir a la composición un pH dentro del margen de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 5,0. Opcionalmente, puede utilizarse un agente oxidante en una cantidad que proporcione desde alrededor de 0,01 a alrededor 0,2 equivalentes oxidantes por litro de composición. Ejemplos de los antes mencionados compuestos que contienen iones férricos son fluoruro férrico, nitrato férrico, cloruro férrico, fosfato férrico y óxido férrico. Ejemplos de ácidos son los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico, fosfórico y ácidos orgánicos, incluyendo por ejemplo los ácidos acético, cloroacético y tricloroacético. Ejemplos de agentes oxidantes son peróxido de hidrógeno, dicromato, permanganato, nitrato, persulfato y perborato. La composición preferida es descrita como comprendiendo desde alrededor de 5 a alrededor de 550 g/l de sólidos de resina, desde alrededor de 1 a alrededor de 5 g/l de fluoruro férrico trihidratado, y ácido fluorhídrico en una cantidad suficiente para conferir a la composición un pH dentro del margen de desde alrededor de 1,6 a alrededor de 5,0.

La patente belga de adición número 811.411 describe una composición de recubrimiento que contiene desde al

rededor de 5 a alrededor de 550 g/l de sólidos de resina, un compuesto que contiene metal el cual es soluble en la composición, y ácido para conferir a la composición un pH dentro del margen de alrededor de 1,6 a alrededor de 5,0. Ejemplos del compuesto soluble que contiene metal son fluoruro de plata, óxido ferroso, sulfato cúprico, nitrato cobaltoso, acetato de plata, fosfato ferroso, fluoruro de cromo, fluoruro de cadmio, fluoruro estannoso, dióxido de plomo y nitrato de plata. El compuesto metálico está presente en la composición en una cantidad dentro del margen de alrededor de 0,025 a alrededor de 50 g/l. Ejemplos de ácidos que pueden ser empleados son los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y fosfórico, y ácidos orgánicos tales como los ácidos acético, cloroacético y tricloroacético. Se prefiere el uso de ácido fluorhídrico. Opcionalmente, puede utilizarse un agente oxidante en una cantidad suficiente para proporcionar de alrededor de 0,01 a alrededor de 0,2 equivalentes de oxidación por litro de composición. Ejemplos de agentes oxidantes son peróxido de hidrógeno, dicromato, permanganato, nitrato, persulfato y perborato.

La patente británica número 1.241.991 describe una composición de recubrimiento acuosa y ácida, que contiene un agente oxidante y partículas sólidas de resina estabilizadas con un agente tensioactivo aniónico. La composición está substancialmente libre de agente tensioactivo no iónico. Las partículas de resina constituyen de al-

rededor de 5 a alrededor de 50% en peso de la composición. El agente tensioactivo aniónico constituye alrededor de 0,5 a alrededor de 5% en peso basado en el peso de la resina. Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos son los alcohilsulfonatos, alcohol/arilsulfonatos o naftalenosulfonatos, por ejemplo dioctilsulfosuccinato de sodio y dodecilsulfonatos, por ejemplo dioctilsulfosuccinato de sodio y dodecilsulfonatos de sodio. El agente oxidante es descrito como siendo de la clase comunmente conocida como un despolarizador, y preferiblemente está presente en la composición en una cantidad de alrededor de 0,02 a alrededor de 0,2 N. Ejemplos de agentes oxidantes son peróxido de hidrógeno, para-benzoquinona, para-nitrofenol, persulfato y nitrato. Acidos tales como los ácidos fosfórico, clorhídrico, sulfúrico, acético, tricloroacético y nítrico son utilizados para conferir a la composición un pH preferiblemente menor de 5.

La patente de los Estados Unidos número 3.936.546 cedida también al cesionario de la presente solicitud, describe un método para prolongar la estabilidad de los baños de recubrimiento. En esta última patente el problema estaba en que la acumulación de iones metálicos oxidados en el baño da lugar a que la resina dispersada se coagule, floquele o gelifique por todo el baño, haciendo al baño propiamente dicho inestable y eventualmente inoperante.

Se ha encontrado ahora que con trabajo prolongado de un baño autodepositante no sólo se puede afectar la estabilidad del baño propiamente dicho sino la calidad forma

dora de recubrimientos de dicho baño. Esto ocurre particularmente en baños que comprenden dispersiones acuosas de partículas de resina que también contienen uno o más agentes tensioactivos o emulsificantes así como subproductos o ingredientes de formulación tales como desespumantes y similares, añadidos en la preparación de la dispersión o látex de partículas de resina.

Látices polímeros apropiados para utilizarse en procedimientos de autodeposición son descritos en la patente de los Estados Unidos número 3.472.808. Se ha encontrado también que entre los látices apropiados para autodeposición, pueden obtenerse buenos resultados utilizando un látex en que la concentración de emulsificador esté por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), es decir la concentración a la que se produce aglomeración del agente tensioactivo para formar micelas. Composiciones de látex de este tipo se describen por ejemplo en la patente de los Estados Unidos número 3.438.926. Entre los emulsificadores preferidos, empleados en los látices descritos en las patentes arriba mencionadas y en otras descripciones de la técnica anterior, los sulfatos y sulfonatos se encuentran entre un grupo preferido para utilizarse en la formación de dispersiones de partículas de resina apropiadas para autodeposición. Dichos agentes tensioactivos, sin embargo, son susceptibles de resultar modificados químicamente o alterados de otro modo por el ambiente oxidante ácido de una composición de recubrimiento auto

depositante. La formación de dichos productos tensioacti-
vos alterados en el curso de la operación de recubrimien-
to puede dar como resultado una acumulación de materiales
indeseados en el baño de recubrimiento, provocando una -
5 disminución en la calidad formadora de recubrimiento del
baño.

Por lo tanto, un objeto de este invento es crear
medios mediante los cuales se pueda mantener el trabajo
continuo de un baño de recubrimiento autodepositante, -
10 exento de efectos desfavorables de la acumulación de pro-
ductos tensioactivos alterados o de otros componentes no
esenciales añadidos en el curso de la reposición de la -
composición de recubrimiento. Este y otros objetos de es-
te invento se comprenderán de modo más completo a partir de
15 la descripción que se da seguidamente.

BREVE RESUMEN DEL INVENTO

Cuando un baño de recubrimiento autodepositante,
que comprende una dispersión ácida acuosa de partículas -
de resina y agente tensioactivo y un agente oxidante, es
20 hecho funcionar de un modo continuo mediante periódica -
reposición con concentrado de resina y otros ingredientes
esenciales, la acumulación de productos indeseables en el
baño de recubrimiento y la transformación de otros ingre-
dientes provoca un deterioro en la calidad formadora de -
25 recubrimiento del baño repuesto. Dicho deterioro ha sido
manifestado principalmente como una pérdida de adherencia.

en húmedo en el recubrimiento autodepositado y una disminu-
ción en la velocidad de crecimiento del recubrimiento du-
rante el tiempo en que una superficie metálica está sumer-
gida en la composición formadora de recubrimiento. De acuer-
do con este invento, se ha encontrado que la calidad para
5 recubrimiento del baño de autodeposición puede ser manteni-
da durante un período indefinido de trabajo continuo del
baño, mediante adición al baño respuesto de una dispersión
que contiene un agente tensioactivo que es estable frente
10 a la composición de baño ácido. La adición de agente ten-
sioactivo se efectúa preferiblemente en la forma de una dis-
persión de pigmento, siendo el pigmento un ingrediente op-
cional, aunque generalmente deseable, de la composición de
recubrimiento. Se ha encontrado también que la manera en
15 que es añadido el agente tensioactivo es crítica para obte-
ner una máxima eficacia en el mantenimiento de la calidad
para recubrimiento del baño. Se efectúa la adición del
agente tensioactivo con una porción del baño existente que
ha sido retirada para este fin, y la devolución de la com-
20 posición mezclada a la masa principal del baño de recubri-
miento. Adicionalmente, se ha encontrado como necesario
aumentar el potencial redox en trabajo del baño respuesto
con el fin de mantener la velocidad de formación de recubri-
miento a un valor aproximadamente igual al que se ha obte-
25 nido con un baño recientemente preparado que tiene aproxi-
madamente la misma concentración de ingredientes esenciales.
El potencial redox es aumentado mediante adición de un agen

te oxidante.

Alternativamente, la calidad para recubrimiento del baño puede ser mejorada para trabajo continuo mediante retirada de agente tensioactivo que ha resultado modificado por exposición a la composición de recubrimiento. La retirada del agente tensioactivo modificado puede ser lograda por ejemplo mediante extracción con disolventes.

DESCRIPCION DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

Composiciones de autodeposición del tipo a las que se dirige el presente invento se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 3.585.084, 3.592.699 y 3.809.743, en la patente británica número 1.241.991, en la patente surafricana número 72/1146 y en la patente belga de adición número 811.841. En términos generales, se cree que las composiciones de recubrimiento allí descritas y en cualquier otro lugar trabajan por disolución del metal sumergido en la composición. Según se forman los iones metálicos junto a la superficie metálica, éstos inestabilizan a la dispersión de resina haciendo que se depositen partículas de resina sobre la superficie metálica. Las partículas están compuestas generalmente de resina y agente tensioactivo absorbido. En las formas preferidas de realización, el agente tensioactivo es del tipo de los que pueden formar un enlace con el ión metálico divalente, formando puentes ferrosos para interconectar las partículas resinosas por

toda la masa del agente tensioactivo. Agentes tensioacti-
vos apropiados son los sulfonatos tales como alcoholben-
cenosulfonatos de sodio, por ejemplo agentes tensioacti-
vos Ultra-wet, los alcoholnaftalenosulfonatos y formas -
5 polímeras de los mismos, por ejemplo Daxad y Aerosol OS y
Alkanol B; los alcoholulfosuccinatos sódicos, por ejem-
plo, Aerosol OT; los alcoholulfatos, por ejemplo Dupo-
nol y agentes tensioactivos similares. En una típica dis-
persión de resina o látex que se utiliza en composiciones
10 autodepositantes, el agente tensioactivo principal es de
decilbencenosulfonato de sodio. Se ha encontrado que es-
te agente tensioactivo es particularmente útil para pre-
parar látices de resinas de estireno/butadieno y copolí-
meros con estireno/butadieno. Látices comúnmente disponi-
15 bles utilizan sales de ácidos alcohol-aril-sulfónicos en
calidad de emulsificantes y particularmente dodecilbenceno-
sulfonato de sodio.

Como otra característica adicionalmente preferi-
da de composiciones de autodeposición, se desea emplear
20 un látex en que la resina es mantenida como una disper-
sión o coloide con una cantidad mínima de agente tensioac-
tivo, generalmente menor que la concentración micelar -
critica; y preferiblemente menor que la cantidad que pue-
de ser adsorbida o fijada por las partículas de resina
25 orgánica presentes. Un látex en que la cantidad de agen-
te tensioactivo es menor que la cantidad que puede ser -
fijada a las partículas de resina orgánica presentes en

el látex es mencionada aquí como una "resina empobrecida en agente tensioactivo". Se apreciará, por lo tanto, que dichos látices tendrán poco o nada de agente tensioactivo dispuesto libremente en solución y consiguientemente tendrán pocas o ningunas micelas de agentes tensioactivos. Además, es característico de dichos látices el hecho de que el agente tensioactivo adicional añadido al látex puede ser adsorbido sobre las partículas de resina y, dependiendo de la cantidad de agente tensioactivo añadido, el látex puede estar compuesto todavía de una resina empobrecida en agente tensioactivo. Látices de este tipo, que se ha encontrado que plantean un problema en procedimientos de autodeposición continuos, se describen, por ejemplo, en la solicitud también pendiente de los Estados Unidos número de serie 664.613 cedida al mismo cesionario que la presente solicitud, y cuya descripción se incorpora aquí a título de referencia. Cuando se utilizan en la formación de recubrimientos autodepositados, las composiciones de resina son utilizadas preferiblemente en unión con un pigmento, y el baño de recubrimiento es preparado aproximadamente combinando primero - una dispersión acuosa de resina con una dispersión acuosa de pigmentos de la manera descrita en la solicitud - también pendiente de los Estados Unidos número de serie 718.605, cedida al mismo cesionario que la presente solicitud, y cuya memoria descriptiva se incorpora aquí a título de referencia. El concentrado formado de esta ma

nera es utilizado tanto como el concentrado para la formación inicial del baño como también como agente reponedor para mantener el contenido de sólidos del baño dentro de su margen operante, cuando se realiza continuamente trabajo por todo el baño.

Se ha encontrado ahora que en trabajo continuo, el contenido del baño de recubrimiento cambia cuando los componentes esenciales son "renovados". Por renovación del baño se entiende la cantidad de reposición del baño que reemplaza una cantidad de sólidos de resina, retirados durante el tratamiento continuo de piezas de trabajo a lo largo del baño, igual a la cantidad presente en el baño al comienzo. Cuando el baño es hecho trabajar, los sólidos de resina y los pigmentos se agotan por deposición como recubrimiento sobre la superficie metálica y por arrastre. El baño es restaurado periódicamente a aproximadamente su contenido original de sólidos de resina y de pigmento mediante la adición de un reponedor que comprende un concentrado de resina/pigmento del tipo utilizado para la formación del baño. Otros ingredientes esenciales, incluyendo ácido fluorhídrico, (HF en una forma preferida de realización), fluoruro férrico y oxidante (preferiblemente peróxido de hidrógeno), son añadidos en lo necesario para mantener el pH, el potencial redox, el contenido de fluoruro activo y el contenido de hierro del baño dentro de los parámetros de trabajo normales.

Un baño "envejecido" o trabajado es uno que ha te

nido al menos una renovación del baño y correspondientemen-
te ha sido repuesto con concentrado de resina/pigmento pa-
ra proporcionar una cantidad acumulativa de sólidos de re-
sina igual a la cantidad de sólidos de resina en el baño -
5 de recubrimiento en la formación. Se ha encontrado ahora -
que a pesar del hecho de que todos los ingredientes esen-
ciales están presentes en el baño en concentraciones forma-
doras de recubrimiento y los parámetros de trabajo del ba-
ño están dentro de los márgenes en los que un baño de nue-
10 va aportación produce excelentes recubrimientos, se dete-
riora la calidad para recubrimiento de un baño envejecido.
En ciertas condiciones de trabajo, la aptitud para recu-
brimiento se deteriora con el paso continuo a través del
baño hasta que, tras varias renovaciones, usualmente alre-
15 dedor de 3 a 4, el baño ha de ser desechado y ha de ser
formado un baño de nueva aportación. Para evitar tales
costosas paradas y pérdidas de materiales, es deseable,
para utilizarse en una producción comercial, que la dura-
ción en servicio útil del baño sea prolongada sustancial-
20 mente.

El deterioro de la calidad para recubrimiento en
un baño envejecido según se manifiesta como una grave di-
minución en la velocidad de deposición y en la pérdida de
adherencia en húmedo, es decir los recubrimientos húmedos
25 no resisten el enjuagado. Si no se efectúa una corrección,
el baño ya no es apropiado para utilización comercial. Sin
desear quedar ligado a ninguna teoría específica y recong-
ciendo que no se comprende ni conoce totalmente la causa

de este deterioro, se cree que éste es debido principalmente a dos causas posibles. Es probable que ambas causas - sean responsables juntamente con otras condiciones distintas del cambio cuando es hecho trabajar el baño. Primeramente, hay una acumulación de cationes monovalentes, particularmente iones sodio, potasio y amonio, y a su vez la - formación de iones opuestos que aumentan la estabilidad del baño de manera que las partículas de recubrimiento ya no son inestabilizadas tan fácilmente junto a la superficie de contacto metálico. Estos iones se acumulan en el baño debido a que están presentes en el latex y no son consumidos en el procedimiento de recubrimiento. El manantial de estos iones lo constituyen los aditivos inintencionadamente arrastrados dentro del baño en el latex u otros componentes. Por ejemplo, el tampón que es añadido a la dispersión de resina o látex y que puede contener compuestos tales como fosfato trisódico y citrato amónico o el residuo iniciador procedente de la polimerización, que puede ser sulfato de potasio formado a partir del iniciador de persulfato potásico, contribuyen todos ellos a la composición del baño de recubrimiento. Dado que el consumo de estos - otros ingredientes no es directamente proporcional al consumo de resina, su concentración varía de manera tal que cambia las características de recubrimiento de un baño en vejecido y en algunos casos, por ejemplo, con acumulación de iones sodio, los efectos pueden ser evidentes incluso después de una completa renovación del baño. Dichos ingre

dientes no esenciales pueden derivarse también de agente de limpieza arrastrado si el método de enjuagado no es suficientemente completo, o de agua de enjuagado si ésta no está completamente desionizada. Se cree que el efecto de iones opuestos es el de aumentar la estabilidad de un coloide. Dicho efecto de la composición autodepositante la hace menos sensible a los cationes polivalentes que provocan deposición de recubrimientos, por ejemplo ión ferroso.

10 Un segundo factor del que se cree que provoca deterioro de la calidad de recubrimiento es el producto de oxidación formado cuando la combinación de hierro y peróxido de hidrógeno reacciona con el agente tensioactivo. Este producto ya no puede ser precipitado por ión ferroso y provocará la incapacidad de formar puentes de hierro - 15 en el recubrimiento depositado.

La lenta velocidad de deposición puede ser superada parcialmente mediante aumento del potencial redox del baño a un nivel que sea ligeramente mayor que el normalmente utilizado. Esto significa utilizar más cantidad 20 de peróxido de hidrógeno que la usual y puede dar como resultado todavía una modificación adicional del agente tensioactivo.

De acuerdo con el procedimiento mejorado de este invento, el agente tensioactivo modificado puede ser 25 eliminado del baño mediante extracción con disolventes o puede ser secuestrado eficazmente mediante solubilización

con una micela tensioactiva o un surrogado de micelas. La formación de micelas de agente tensioactivo es indeseable ya que éstas deceleran la velocidad de deposición todavía aún más. No obstante, si el agente tensioactivo está presente como una capa adsorbida sobre un pigmento, o partícula inerte similar, éste realiza la misma función disolviendo selectivamente el agente tensioactivo modificado - dentro del hidrocarburo o segmento no polar del agente tensioactivo adyacente a la partícula de pigmento. De esta manera, se puede utilizar la aptitud de un agente tensioactivo para solubilizar un material orgánico sin la desventaja de tener presentes en el baño micelas de agente tensioactivo.

Se ha encontrado también que si el reponedor (con centrado de resina/pigmento) es mezclado en una porción del baño en un depósito separado en lugar de añadirlo directamente al baño, se mejora marcadamente la aptitud del reponedor empobrecido en agente tensioactivo para secuestrar el agente tensioactivo modificado. Se cree que el reponedor tiene una mayor selectividad para la solubilización del agente tensioactivo modificado que la que tiene para otras especies solubilizables, por ejemplo las especies no modificadas de agente tensioactivo. No obstante, si el reponedor es simplemente bombeado dentro del baño, se disminuye su aptitud para eliminar agente tensioactivo modificado, ya que aquél eliminará también agente tensioactivo no modificado. Si el reponedor es añadido a una porción del ba-

no en un depósito dispuesto por separado en donde el mezclado puede ser más intenso y más eficaz, la selectividad para el agente tensioactivo modificado puede ser utilizada de modo más ventajoso permitiendo que las partículas de pigmento/agente tensioactivo entren en contacto con una mayor porción de baño en un período de tiempo más corto que lo que sería posible si la dispersión de pigmento fuese colocada directamente en el baño en movimiento relativamente lento, propiamente dicho.

10 Se ha encontrado también que en un baño envejecido la concentración de agente tensioactivo es disminuída a pesar de que el agente tensioactivo sea repuesto juntamente con resina y pigmento en la misma proporción que existe en un baño de nueva aportación. Se ha encontrado que 15 esto ocurre incluso cuando el producto modificado que se acumula en concentración cuando el baño es sometido a tratamiento es tomado como parte del agente tensioactivo total presente. No obstante, se cree que la presencia del agente tensioactivo modificado, en lugar de la disminución 20 de concentración total de agente tensioactivo tiene un efecto perjudicial sobre recubrimientos producidos por un baño envejecido repuesto de la manera usual, ya que las adiciones de agente tensioactivo de nueva aportación por sí sólo no es suficiente para eliminar el problema.

25 En general, tal como ya se ha hecho observar, el baño puede ser corregido para mantener la calidad para recubrimiento durante un período indefinido de trabajo -

continuo o el deterioro puede ser impedido por varios métodos alternativos. El método preferido, debido a su aplicabilidad en la práctica, es el método con el cual el baño de reposición es mantenido en un nivel uniforme de calidad para recubrimiento añadiendo el concentrado de resina/pigmento de reposición utilizando las etapas de mezclado previo que constituyen un aspecto de mejora del procedimiento de este invento. De acuerdo con este método, el concentrado de resina/pigmento es añadido al baño de recubrimiento retirando una porción del baño envejecido y mezclando a fondo con el concentrado de reponedor en un depósito de mezclado previo dispuesto por separado y después de ello mezclando la composición previamente mezclada con los restantes contenidos del baño de recubrimiento. Preferiblemente, el mezclado previo se logra con cantidades en volumen aproximadamente iguales de concentrado reponedor de resina/pigmento y baño envejecido, aunque la proporción puede ser hecha variar dentro de límites prácticos amplios. Si un exceso del concentrado reponedor es utilizado en la etapa de mezclado previo, el límite superior de la cantidad de reponedor es tal que el pH de la composición previamente mezclada no debe exceder de aproximadamente pH 5. Dado que el baño envejecido es hecho trabajar generalmente a aproximadamente pH 3 y el concentrado de reponedor tiene un pH de alrededor de 8 a 9, el límite de la cantidad de reponedor en exceso puede ser determinado con facilidad para cualquier composición particular. Simi

larmente, cuando la cantidad de baño envejecido está en exceso con respecto al reponedor, las consideraciones prácticas dictan un límite superior de aproximadamente 8 a 10 volúmenes de baño envejecido para cada volumen de reponedor a añadir.

Entre los látices preferidos utilizados en procedimientos de autodeposición, aparece como el más ampliamente utilizado un látex preparado a base de estireno, butadieno, cloruro de vinilideno y ácido metacrílico. La mejora de este invento será descrita haciendo referencia específica a composiciones autodepositantes y a baños de recubrimiento que emplean tales látices, aunque se entiende que los métodos empleados pueden ser adaptados con facilidad para utilizarse con otros látices empleados apropiadamente en procedimientos de autodeposición. El látex preferido que tiene partículas de resina preparadas a base de estireno, butadieno, cloruro de vinilideno y ácido metacrílico, tiene un contenido de agente tensioactivo de alrededor de 1 a 4% basado en sólidos de resina. El contenido de agente tensioactivo es en su mayor parte dodecilsulfonato de sodio, también conocido como Ultrawet K, junto con cantidades secundarias de un agente tensioactivo a base de sulfosuccinato. Además, el látex contiene aditivos tales como citrato amónico y fosfato sódico como un tampón, y un residuo de sulfato potásico procedente de persulfato potásico utilizado como un iniciador de polimerización. Tales látices están disponibles con el nombre -

de marca Darex de la W. R. Grace Company. El látex es suministrado generalmente como una dispersión acuosa que tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente 54 a 56% en peso. Para preparar los concentrados de resina/pigmento actualmente utilizados en procedimientos comerciales de autodeposición, un látex del tipo descrito es mezclado con una dispersión de pigmento que comprende alrededor de 30% en peso de negro de humo y aproximadamente 5% en peso de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos mixtos.

Los agentes tensioactivos no iónicos preferidos son los agentes tensioactivos polioxialcohólicos, particularmente los condensados de óxido de etileno, con bases hidrófobas formadas condensando óxido de propileno con propilenglicol que están disponibles comercialmente bajo el nombre de marca Pluronic, particularmente Pluronic F 68 y Pluronic F 38. Los agentes tensioactivos empleados para su adición al baño envejecido, de acuerdo con el método de este invento, son los arriba descritos que tienen un elevado peso molecular, preferiblemente del orden de 8.000 a 9.000 y un índice EHL (Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo) de alrededor de 29, aunque también pueden utilizarse agentes tensioactivos con índices EHL mayores o menores.

Una mejora en un baño envejecido, según se indica anteriormente, puede lograrse por adición de dicho agente tensioactivo como una solución acuosa, aunque tal como se ha hecho observar, los resultados son mejores cuando el agente tensioactivo es añadido como una disper

sión con partículas inertes tales como el pigmento de negro de humo. El concentrado de resina/pigmento utilizado en el concentrado de reposición autodepositante contiene ordinariamente alrededor de 35 partes de látex por 1 parte de dispersión de pigmento sobre una base de volumen por volumen. Se pueden utilizar cantidades mayores o menores. En el método de este invento, el concentrado de resina/pigmento arriba descrito es utilizado para reponer un baño envejecido - mezclando previamente con una porción del baño envejecido y devolviendo la mezcla previa al baño.

Alternativamente, la calidad para recubrimiento de un baño envejecido puede ser mejorada, con respecto a la enjuagabilidad con agua y a la acumulación de película de los recubrimientos formados en el baño, añadiendo una solución o dispersión de un agente tensioactivo no iónico del tipo descrito con respecto a la dispersión de pigmento. Con el fin de lograr la deseada mejora en la calidad para recubrimiento, el agente tensioactivo, igual que el pigmento, se deberá añadir al baño mediante mezclado previo. El agente tensioactivo particular utilizado debe ser estable frente a la composición de oxidante ácida en el baño de recubrimiento. Generalmente, se ha encontrado que agentes tensioactivos, tales como los agentes tensioactivos Pluronic arriba descritos, poseen buena estabilidad cuando son añadidos al baño en la concentración indicada.

Además de mezclar previamente el reponedor como - arriba se describe, la calidad para recubrimiento del baño

es mejorada o mantenida adicionalmente haciendo trabajar el baño envejecido con un potencial redox sustancialmente mayor que aquél con el que se mantiene un baño de nueva aportación. Cuando un baño de recubrimiento autodepositante del tipo descrito es formado por primera vez, el potencial redox es ajustado y mantenido entre aproximadamente 275 y aproximadamente 325 milivoltios (utilizando un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata) para proporcionar recubrimientos con un espesor de película de aproximadamente 0,025 mm en alrededor de 75 segundos. Cuando un baño envejecido es repuesto mezclando previamente, con el fin de superar los problemas de la disminución de formación de película y de mala enjuagabilidad, se ha encontrado, que la mejora en la calidad para recubrimiento, tanto en adherencia en húmedo como en velocidad de formación de película, es acrecentada aumentando simultáneamente el potencial redox en funcionamiento a un margen de 400 a 500 milivoltios y preferiblemente de alrededor de 400 a 475 mv. Para los fines de este invento, el límite superior no es crítico, aunque a potenciales de aproximadamente 500 mv y superiores puede producirse fisuración del recubrimiento. La necesidad de hacer trabajar un baño envejecido a mayor potencial redox que el que se requiere para un baño de nueva preparación con el fin de obtener aproximadamente el mismo rendimiento de recubrimiento, no está comprendida totalmente, aunque se cree que está relacionada con una concentración acrecentada de ión opuesto

y una estabilidad coloidal acrecentada de las partículas de resina, y posiblemente adapta el potencial redox del par de hierro ajustado a las condiciones cambiadas del baño. Como una modificación adicional del baño envejecido, ya se ha observado que la conductividad aumenta. Similarmente, el contenido de ácido libre del baño envejecido cambia, aunque ninguna de estas condiciones han requerido corrección con el fin de restaurar o mantener la capacidad para recubrimiento de un baño envejecido. Correspondientemente, el baño envejecido puede ser hecho trabajar con una mayor conductividad y una menor acidez libre. En el caso de acidez libre, el baño envejecido puede ser hecho funcionar con una acidez libre de aproximadamente 2 ml, mientras que un nuevo baño es hecho funcionar alrededor de 10 ml. Por acidez libre se entiende el número de ml de solución de hidróxido de sodio 0,1 N necesarios para neutralizar una muestra de 10 ml de una solución de punto final de azul de bromo-fenol. En este caso particular, la valoración se realiza potenciométricamente.

Todavía en otra forma de realización de este invento, se ha encontrado que cuando el baño es sometido a tratamiento, la concentración total de agente tensioactivo en el baño disminuye en proporción a los sólidos de resina, a pesar de que el agente tensioactivo añadido al reponer el baño está presente aproximadamente en las mismas cantidades con relación a los sólidos de resina que en el

concentrado de formación. Separando el componente tensioactivo de un baño envejecido, se ha encontrado también que - al menos una porción del agente tensioactivo ha sido alterada químicamente y que el agente tensioactivo alterado, - cuando es añadido a un baño de nueva aportación, provoca - un importante cambio desfavorable en la calidad para recubrimiento del baño de nueva aportación tanto con respecto a la enjuagabilidad como a la acumulación de película de los recubrimientos producidos. Se cree que el agente tensioactivo alterado es atribuible principalmente a una oxidación de uno o más de los radicales aromáticos o sulfonato de los agentes tensioactivos presentes en el baño de recubrimiento. Dicha oxidación puede ser el resultado de - formación de radicales libres por el peróxido y los iones hierro presentes en el baño. Ciertos agentes tensioactivos tales como agentes tensioactivos Pluronic, actúan como barridores de radicales libres, protegiendo de esta manera contra la reacción con los radicales aromáticos o sulfonato para impedir una alteración excesiva de estos agentes tensioactivos. Se cree que la oxidación por radicales libres de sales de alcohol-aril-sulfonato presentes en los látices utilizados en baños de autodeposición puede ser impedida o reprimida mediante la adición de un absorbedor de radicales libres y que la adición de un agente tensioactivo no iónico de alto peso molecular, tal como Pluronic F 68, realiza esta función.

Alternativamente, el efecto perjudicial del agen

te tensioactivo alterado, que se cree es el dodecibencenosulfonato sódico oxidado, puede ser superado retirando el agente tensioactivo alterado desde la composición de recubrimiento. Esto puede lograrse mediante extracción con disolventes. Se ha encontrado que un baño envejecido, en que la capacidad formadora de recubrimiento se ha deteriorado hasta el punto en que forma poco o ningún recubrimiento durante un tiempo de recubrimiento normal de alrededor de 1 a 1,5 minutos, y cualquier recubrimiento que se forma es eliminado por lavado con facilidad mediante enjuagado con agua, se puede restaurar a una calidad formadora de recubrimiento equivalente a la de un baño de nueva aportación mediante retirada del producto de reacción tensioactivo presente en el baño. El producto de reacción tensioactivo no ha sido caracterizado plenamente, aunque se cree que es el producto de oxidación por radicales libres de dodecibencenosulfonato sódico. El producto de reacción tensioactivo puede ser retirado sin destrucción ni perjuicio para el baño de recubrimiento mediante extracción con un disolvente orgánico. Se ha encontrado que puede ser empleado cualquier disolvente inmiscible con agua y que disolventes tales como los hidrocarburos clorados, por ejemplo 1,1,1-tricloroetano (Clorotene) son bien apropiados para la extracción, que se logra agitando simplemente una mezcla del baño de recubrimiento y del disolvente, permitiendo que se separen el disolvente orgánico y las fases acuosas, y retirando la fase

disolvente orgánica que contiene el agente tensioactivo modificado. Al evaporar el disolvente, el producto de reacción es obtenido en forma de un líquido viscoso y oscuro.

Se entenderá que los diversos métodos preventivos y correctivos para el trabajo continuo de un baño de recubrimiento por autodeposición aquí descrito se pueden utilizar alternativamente o en combinación o dependiendo sucesivamente de las circunstancias del baño de trabajo específico implicado. Se pretende que todas las variaciones de estos métodos, independientemente de que se empleen por sí solas o en combinación, entren dentro del alcance de este invento. Estas mejoras del procedimiento se comprenderán más completamente por referencia a los ejemplos ilustrativos que siguen.

EJEMPLOS

Con el fin de demostrar el presente invento, se presenta más abajo una serie de ejemplos que muestran su utilización.

También se exponen ejemplos comparativos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una cantidad a escala de laboratorio de concentrado acuoso de resina/pigmento y la utilización del mismo en una composición autodepositante. A menos que se indique otra cosa, el tér-

mino "porcentaje" significa el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición establecida.

Cinco gramos de una dispersión acuosa de pigmento de negro de humo (vendida bajo la marca registrada Aquablak 115) fueron añadidos a un vaso de boca ancha. -
5 Después de esto se vertieron en el vaso de boca ancha, rápidamente durante un período de alrededor de 10 segundos con agitación vigorosa, 180 g de un latex que contenía -
aproximadamente 54% en peso de sólidos (comprendiendo la
10 resina del látex alrededor de 62% de estireno, alrededor de 30% de butadieno, alrededor de 5% de cloruro de vinilideno, y alrededor de 3% de ácido metacrílico). Un látex -
apropiado está disponible a partir de la firma W.R. Grace Company con el nombre de marca Darex.

15 El contenido soluble en agua del látex empleado era de aproximadamente 2% basado en el peso de resina seca, comprendiendo el contenido soluble en agua alrededor de 10% de fosfato sódico, y alrededor de 13% de dodecilsulfonato sódico. El fosfato sódico es un agente
20 tamponador utilizado para preparar el látex y los otros materiales solubles en agua son agentes tensioactivos. El pH del látex es de alrededor de 7,8 y la tensión superficial del mismo es de alrededor de 45-50 dinas/cm. El tamaño medio de partículas de la resina en dicho látex es
25 aproximadamente 2.000 Å.

La dispersión de pigmento de negro empleada te-

nía un contenido total de sólidos de aproximadamente 36%. El negro de humo constituye alrededor de 30% de la dispersión. Tiene un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11,5 y una densidad específica de alrededor de 1,17. La dispersión contiene un agente tensioactivo del tipo no iónico, disponible bajo el nombre de marca Pluronic.

Una composición autodepositante fue preparada combinando la antedicha composición de resina/pigmento, 3 g de fluoruro férrico, 2,3 g de ácido fluorhídrico y agua hasta formar 1 litro.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra un baño de recubrimiento típico formado con un concentrado de resina/pigmento del Ejemplo 1. Un típico baño de recubrimiento autodepositante es formado y hecho trabajar del siguiente modo:

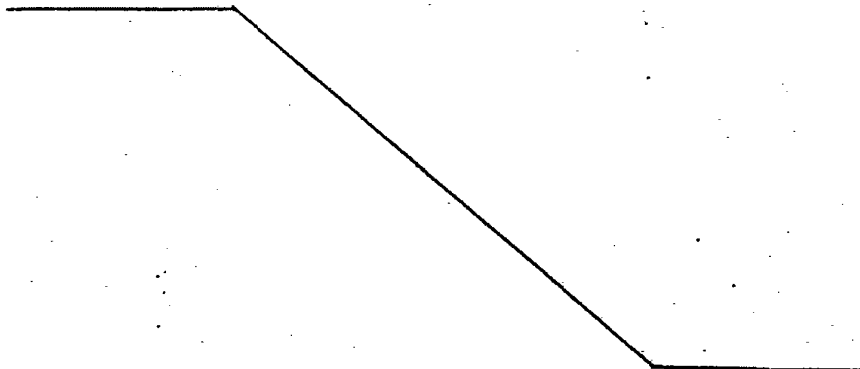
Concentrado de resina/pigmento es introducido en un depósito de recubrimiento en una cantidad determinada para dar concentraciones de sólidos de 10 a 12% cuando se diluye hasta el volumen del baño de recubrimiento. Se añade agua desionizada hasta casi el volumen deseado. Se añade ácido fluorhídrico en una cantidad suficiente para dar 1,8 a 2,1 g/l como HF en la solución final de recubrimiento y fluoruro férrico para dar 1,8 a 3,8 g/l de

FeF_3 en la solución final de recubrimiento (el ácido fluorhídrico y el fluoruro férrico son combinados convenientemente en un único concentrado en la proporción previamente determinada). Se añade agua desionizada para -
5 llevar la cantidad de solución hasta el volumen final del baño de recubrimiento. Los parámetros de trabajo son establecidos midiendo los materiales no volátiles para determinar el contenido de resina mantenido normalmente entre aproximadamente 8 y 12%. La actividad de fluoruro es
10 medida con un Lineguard Meter 101 disponible de Amchem - Products. Inc., y utilizando para medir la concentración de ácido fluorhídrico. La lectura del medidor 101 es mantenida entre aproximadamente 800 y 1.200 microamperios. El potencial redox es medido con un potenciómetro em-
15 pleando un electrodo de platino y un electrodo de referencia apropiado tal como de calomelanos o de plata/cloruro de plata. El margen operativo para el baño de nueva aportación (sin renovaciones) es de aproximadamente -
275 mv a 325 mv. La concentración total de hierro es va-
20 lorada y el baño es mantenido de manera tal que proporciona una concentración total de hierro en forma de hierro entre aproximadamente 0,9 y 1,5 gramos por litro. -
Cuando la lectura de potencial redox cae por debajo del límite inferior, se añade periódicamente peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para aumentar el valor
25 redox hasta dentro del margen operante. Cuando el baño

es hecho trabajar, es repuesto con concentrado de resina/
pigmento para mantener el nivel de materiales no voláti-
les (MNV). Se añade solución de HF en lo necesario para
mantener la lectura de Lineguard 101 dentro del margen -
5 operants. Otros ácidos tales como ácido fosfórico pueden
ser añadidos para controlar la disolución de hierro.

EJEMPLO 3

Un baño comercial de autodeposición preparado -
de acuerdo con el procedimiento de la solicitud de los -
10 Estados Unidos número de serie 718.605 o de acuerdo con
los Ejemplos 1 y 2 anteriores, fue envejecido tratando
metal a través del baño y reponiendo en 3 a 4 renovacio-
nes. Una muestra del baño envejecido fue tomada y ajusta-
da a 242 hasta 255 mv y a una lectura en Lineguard 101 -
15 Meter de 750. Paneles de acero fueron tratados de acuer-
do con las dos secuencias de tratamiento indicadas como
Ciclo A y Ciclo B. El espacio del panel y los resultados
de la pulverización o atomización salina se dan seguida-
mente.



<u>Ciclo A, panel de 75 x 100 mm</u>		<u>Ciclo B, panel de 50 x 75 mm</u>	
	Limpiado		Limpiado
	Enjuagado con agua		Enjuagado con agua
	Enjuagado con agua desionizada		Enjuagado con agua desionizada
5	Inmersión durante 60 segundos		Inmersión durante 60 segundos
	Tiempo de curado 60 segundos		Lavado inmediato bajo manguera de agua corriente (caudal en la manguera 1.000 ml/30 segundos)
	Enjuagado con agua (inmersión durante 30 segundos)		
10	Enjuagado con cromo reducido acidificado al 3% (inmersión durante 30 segundos)		Lavado durante 60 segundos
	Curado 10 minutos/160°C		Curado 2 minutos/160°C
	<u>Panel</u> <u>Aspecto del panel</u>		<u>Panel</u> <u>Aspecto del panel</u>
15	1A Redondeado desde agujero y fondo de diseño de evacuación mitad de panel	1B Lavado casi completo	
	Testigo	Testigo	
20	Espesor de película 0,01125 - 0,01175 Panel global bastante uniforme	El resto es una película bastante uniforme de 0,00375 mm	
Baño modificado por adición de 1 gramo de Aquablak 115 (mezclado previamente con 50 ml del baño)			
25	2A El pigmento aparecía como floculado gravemente después de un tiempo de curado de 20 segundos	2B Lavado completo de recubrimiento excepto cerca de la parte superior	
30	El aspecto del recubrimiento es bastante moteado y muy delgado en puntos, casi bordes laterales. Espesor de película 0,00925 mm		
35	2 g de Aquablak (total) más Redox ajustado con H ₂ O ₂ de 230 a 255 mv		

- 3A Apareció floculado nuevamente en el panel después de 20 segundos de tiempo de curado 3B Casi tan malo como 2B
- 5 El espesor de recubrimiento variaba a través del panel. Casi desnudo justamente descentrado hacia los bordes laterales El mismo diseño
- 10 Espesor de película - 0,00925 mm

Se añadió un total de 4 gramos de Aquablak 115 (mezclado previamente con 50 ml y luego 100 ml y finalmente 250 ml antes de la adición al resto del baño).

- 4A La floculación no es tan observable, la uniformidad de película a través del panel es mucho mejor solamente es casi desnuda muy próximo a los bordes laterales. Espesor de película 0,010 mm 4B Casi igual a 3B
- 20

El potencial Redox del baño 4A y 4B aumentó a 320 mv con H_2O_2 .

- 25 5A La floculación no es tan observable como en 3A. Buena uniformidad de película a través del panel con indicaciones de que sus zonas situadas próximas a los bordes laterales son mejores que en 4A 5B Mucho mejor que 4B. La uniformidad de película es buena a través del panel con eliminación por lavado a película muy delgada sólo junto a los bordes laterales
- 30
- 35 Espesor de película 0,0075-0,0085 mm. Espesor de película 0,75 mm.

El potencial Redox del baño aumentó a 415 mv con H_2O_2 .

6A En todos los paneles excepto éste, el recubrimiento durante el tiempo de curado adoptó un aspecto hinchado. Sobre este panel el recubrimiento no se hinchaba y aparecía denso. La uniformidad de película era muy buena. Todo el panel permaneció recubierto con algunos adelgazamientos cerca de los lados, velocidad de corrosión 200 mg/m en 2 minutos. Espesor de película 0,01-0,00125 mm.

6B El aspecto del panel - bueno, definitivamente mejor que 5B. No hay eliminación por lavado para dejar metal desnudo. Aunque el panel tenía mejor aspecto que 5B se midió un espesor de película de 0,00625 mm.

El baño envejeció durante la noche.

7A Similar a 6A pero espesor de película 0,0085 mm.

7B No tan bueno como 6B pero todavía importante- mente mejor que 1B.

EJEMPLO 4

Este ejemplo muestra los resultados en la calidad para recubrimiento de un baño envejecido al que se añade agente tensioactivo no iónico (Pluronic F68) y se ajusta al potencial Redox.

Ensayo N° (3 paneles - cada uno)	Redox (mv)	Total de sólidos - añadidos		Película
		Sólidos	añadidos	
1 Baño envejecido como en 305				muy delgada
2 + 0,75 c.c. (6,67% F68)		0,05	0,05	muy delgada
3 Adj mv + 0,75 c.c. (6,67% F68)	400	0,05	0,10	el campo casi desnudo, pero los bordes superiores e inferiores tienen un aspecto denso.
4 + 0,75 c.c. (6,67% F68)	400	0,05	0,15	inmediata eliminación por lavado.
5 + 0,75 c.c. (" ")		0,05	0,20	" "
6 + 0,75 c.c. (" ")		0,05	0,25	" "

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la acumulación de película desarrollada con adición de Pluronic F-38 y F-68LF (como soluciones que tienen una concentración de sólidos de 10%) a los baños utilizando un ciclo regular tal como se indica con un baño envejecido.

Ciclo - limpiado, enjuagado, enjuagado D.I., inmersión en baño de recubrimiento de un baño envejecido del Ejemplo 2, baño durante 1 minuto, curado durante 1 minuto, enjuagado por inmersión (en agua corriente) 30 segundos, enjuagado con cromo acidificado al 3% 30 segundos, curado durante 10 minutos a 160°C.

Panel	Tensaio activo	Adición (ml de solución)	Gramos totales de sólidos	Aspecto	Espesor de película	
Control	--	--	--	película irregular mala cubrición de bordes	0,0130 mm	
20	1	F-38	0,5	0,05	delgado recubrimiento uniforme, bordes pardos	0,008875 mm
	2	F-38	0,5	0,1	recubrimiento uniforme, bordes pardos (+ 1 min enjuagado H ₂ O corriente)	0,009375 mm
25	3	F-38	--	0,1	recubrimiento uniforme, bordes mejores	0,01225 mm
30	4	F68 LF	1,0	0,1	recubrimiento uniforme, bordes no malos	0,01375 mm

* El espesor de película es la media aritmética de los paneles recubiertos (2 en cada juego).

El aspecto del panel utilizando Pluronic F 68 LF y

F-38 es mejor y la medición del espesor de película es más compatible a lo largo de todo el panel. La acumulación de película utilizando Pluronic F68 es mejor que en el testigo.

5 Agentes tensioactivos no iónicos de mayor peso molecular son eficaces para restaurar la calidad formadora de recubrimiento de un baño envejecido.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la mejora en la calidad para recubrimiento de un baño envejecido cuando se añaden 4 g/l de Aquablak 115 y el potencial redox es aumentado a 400 mv. Los paneles fueron sometidos a un enjuagado inmediato.

Tratamientos	Adición	Espesor de película	Comentarios
Testigo	ninguna	0,00325-0,0055 mm	recubrimiento muy delgado
15	1 + (4 ml/l Aquablak) (H ₂ O ₂ a 400 mv)	0,005-0,00575 mm	recubrimiento de buen aspecto, negro uniforme
20	2 Se tratarán 0,27 m ² con reposición de 6 ml de resina/pigmento, 2,2 ml H ₂ O ₂ /m ²	0,003 mm	recubrimiento moteado delgado Nota:redox a 230 mv a pesar de adición periódica de oxidante
25	3 Repuesto por 4 ^a vez/ 0,09 m ² (no HF)	0,005-0,00725 mm	recubrimiento negro de buen aspecto
30	4 Tratado un total de 0,72 m ² con reposición (y ajuste, mv 420)	0,006-0,00725 mm	aspecto graneado al secar - negro de buen aspecto

Los resultados demuestran que la elevada concentración de oxidante (peróxido) es requerida junto con edición de pigmento.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra paneles adicionales recubiertos con el mismo baño envejecido que en el Ejemplo 6 mostrando el efecto de funcionar a potencial redox elevado.

	Nº de m. ² de panel	Redox del ba ño ajustado	Aspecto	Espesor de película
	Control	230	Panel casi desnudo	
5	1	400	Mejora definida pe ro áreas delgadas cerca de los bordes	0,00375-0,0065 mm
10	2*	400	delgado	0,005 mm
	3*		delgado	0,00325 mm
	4	400 (HF añadido)	delgado	0,00375-0,00525 mm
15	5	400 (HF añadido)	mejora moderada- ligera	0,006-0,00775 mm
	6	400 (añadido resi na, pigmento y H ₂ O ₂)	negro uniforme	0,00775-0,00975 mm
20				

Los datos de los Ejemplos 5, 6 y 7 indican que es necesaria una combinación de ajustes de parámetros para mejorar el recubrimiento.

Redox mv \geq 400 mv

25 Pigmento de negro de humo o Pluronic F68 LF a
(0,1 g de sólidos/l)

(*) La lectura en Lineguard 101 Meter aproximadamente 200 indica que la concentración de ácido fluorhídrico está por debajo del parámetro de funcionamiento normal.

30 EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la adición de Aquablak y el ajuste de potencial redox en un baño envejecido.

Adición de Aquablak 115

Se prepararon paneles en un baño envejecido recubriendo durante 1 minuto y enjuagando inmediatamente con agua corriente.

	Panel	mv	Espesor de película	Aspecto
5	1	315	0,00075 mm	Casi desnudo
	2	410	0,0025-0,00375 mm	Casi desnudo en puntos. Ligero recubrimiento en otros
10		(0,2% Aquablak 115)		
	3	410	0,00625-0,0075 mm	Recubrimiento bueno, ligeros bordes pardos
15		(0,4% Aquablak 115)		
	4	410	0,005-0,00625 mm	Buen recubrimiento pero 3 puntos desnudos - pequeños al lado. Bordes pardos.
20				

La adición de Aquablak 115 a potencial redox \sim 400 mv proporciona una gran mejora con respecto al testigo a 315 mv.

EJEMPLO 9

25 Este ejemplo ilustra el efecto sobre la calidad para recubrimiento de la adición de Aquablak S y Aquablak 115 con potencial redox elevado en un baño envejecido. Se prepararon cuatro ejemplos de baños tal como se muestra y los paneles fueron tratados en el ciclo normal. Los resultados están mostrados más abajo.

30

	1	2	3	4
5	baño envejecido + 4 ml Aquablak "S"/1	baño envejecido + 4 ml Aquablak "S"/1 + H ₂ O ₂ a 470 mv	baño envejecido + 4 ml Aquablak "S"/1 + 3ml Aquablak 115/1	baño envejecido + 4 ml Aqueablak "S" 3 ml Aquablack 115/1 + H ₂ O ₂ a 470 mv

Testigo

Potencial redox 230 mv y 490

PANELES

10	<u>Testigo</u>	<u>1A</u>	<u>2A</u>	<u>3A</u>	<u>4A</u>
	<u>Aspecto</u>				
	pardo-negro uniforme	Casi desnudo	Negro uniforme, bordes - pardos	Desnudo ex- cepto pun- tas y borde inferior	Negro uni- forme, bellos y buenos bor- des
15	<u>Espesor de película</u>	0,00175 mm	0,0075 mm	0-0,00375 mm	0,00875 mm
		0,00375 mm (230 mv)			
			0,0075 mm (490 mv)		

20 Los resultados ilustran la mejora con agente tensioactivo no iónico (Aquablak 115) en comparación con poca o ninguna mejora con un agente tensioactivo aniónico (Aquablak S).

EJEMPLO 10

25 Se preparó un baño de sólidos de resina/pigmento al 10% que contenía 1,5 g de FeF₃/litro y 2,1 g de HF/litro, y se añadieron incrementos de una solución que contenía 25 g de NaHF₂ por litro. Los paneles recubiertos en el método usual de

laboratorio dieron los siguientes resultados:

	Total de ml de solución de NaHF ₂ añ didos	ppm de Na ⁺ añ didos	ppm de Na ⁺ arregidos para dilución	Espesor de recubri- miento (mm en 90 se- gundos)
5	0	0	0	0,02375 secado al aire
	20	186	183	0,02125 " " "
	40	372	358	0,01875 " " "
	80	744	689	0,01500 " " "
10	80	744	689	0,00875 no secado al aire
	120	1116	996	0,0125 secado al aire
	120	1116	996	0,003 no secado al aire
	200	1860	1550	0,0075 secado al aire
	200	1860	1550	0,00125 " " "

15 NaHF₂: P.M 62 = 37,2% Na

El análisis de un baño comercial que había sido enva-
jecido a 3 ó 4 renovaciones encontró 960 ppm de Na. Este baño
dió bajas velocidades de recubrimiento y mala enjuagabilidad
hasta aproximadamente el mismo grado que en este ejemplo.

20 Además de los sólidos de resina, el látex utilizado
para preparar el baño tenía añadidos los siguientes componen-
tes al ser preparado.

	<u>Tampón:</u>	<u>g/100 g monómero</u>
	Citrato de amonio (NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,3
25	Fosfato de sodio Na ₃ PO ₄	0,2
	pH <u>añadi-</u> <u>do:</u> 1% amoniacal (28% NH ₃)	1,1
30	<u>Agente</u> <u>tensioac-</u> <u>tivo:</u> 1,2 g agentes tensioactivos mixtos	1,2
	<u>Inicia-</u> <u>dor:</u> 1,3 g persulfato de potasio K ₂ S ₂ O ₈	1,3

Basado en estos ingredientes, las concentraciones de cationes en el latex son:

	Manantial	Ión	g/100 g de polímero	ppm en el baño (10%NV)
5	$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	NH_4^+	0,0666	67 NH_4^+
	Na_3PO_4	Na^+	0,0842	84 Na^+
	NH_4OH	NH_4^+	0,28	280 NH_4^+
	Tensioactivos*	Na^+	0,087	87 Na^+
	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	K^+	0,419	419 K^+

10 (*) Suponiendo 100% de dodecilsulfonato de sodio.

Los diversos cationes en el baño añadidos son como siguen:

		ppm.	moles
	NH_4^+	374	0,0208
15	Na^+	171	0,00743
	K^+	419	0,0107

Para determinar el efecto de estos materiales en el látex, una serie de tandas de concentrado de resina/pigmento fueron preparadas y se añadió a cada baño uno de los materiales descritos en una cantidad igual a su concentración original.

A la composición de resina/pigmento de:

5,0 g de Aquablak 115 y

180,0 g de látex

25 se añadieron los siguientes materiales en las cantidades enumeradas:

- Tanda 1 - Testigo - nada
- " 2 - $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ - 0,2 g
- " 3 - $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 0,3 g
- " 4 - K_2SO_4 - 0,84 g^x
- 5 " 5 - Desespumador 3325 - 0,1

(*) Equivalente al iniciador $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Se observó el concentrado de resina/pigmento y se anotaron los siguientes cambios.

Después de 72 horas

- 10 Testigo: Cantidad muy ligera de blanco en la parte superior.
Color azul bastante bueno; alguna evidencia de adsorción a vidrio.

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: Idéntico.

$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$: igual pero más gris.

- 15 K_2SO_4 : azul muy ligero; recubre al vidrio muy rápidamente;
capa blanca en la parte superior.

Desespumador 3324: No tan azul como la tanda con K_2SO_4 ; incipiente recubrimiento del vidrio; pequeña cantidad de blanco sobre la parte superior.

20 EJEMPLO 11

Utilizando los materiales solubles en agua presentes en el latex, se prepararon baños que contenían concentraciones crecientes de estos materiales para comparar frente al rendimiento observado en un baño envejecido. Las cantidades de materiales utilizados eran múltiplos de las siguientes concen

25

traciones:

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,2 g/l
$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,3 g/l
K_2SO_4	0,84 g/l

5 Testigo:

185,0 g de concentrado de resina/pigmento;
 3,0 g de fluoruro férrico;
 2,3 g de ácido fluorhídrico;
 H_2O hasta 1,0 litros.

10 Los múltiplos añadidos fueron 1X, 2X y 4X. Se trataron paneles durante 90 segundos y se enjuagaron inmediatamente y luego se secaron en estufa. Los espesores de película fueron como sigue:

	Testigo	0,02375 mm)	
15	1X	0,02125 mm)	representa disminución en línea recta
	2X	0,0175 mm)	
	4X	0,0125 mm)	

2X manifestó bordes pardos,
 con 4X los bordes pardos eran muy pronunciados.

20 EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra la utilización de Aquablenk para eliminar la pérdida de adherencia en húmedo y la disminución de formación de película. Los ensayos se realizaron utilizando un baño envejecido.

Se recubrieron paneles durante 90 segundos, se enjuagaron y se secaron en estufa.

		Espe- sor de recubri- miento	
5	1) Baño envejecido:	0,00375 mm	Redox 400
	2) +1 gm Aquablak 115	0 mm	
	3) +1 gm " 115	0 mm	
	4) +1 gm " 115	0 mm	
	5) +1 gm " 115	0 mm	Redox 220
10	Redox aumentó a 490	0,00625-0,0125 mm	chorro brillante, irregular
	6) --		

EJEMPLO 13

Para ilustrar la diferencia en estabilidad del baño frente a ión ferroso se añadieron pequeñas cantidades de H_2SiF_6 al 25% a 100 ml de baño de nueva aportación con la composición del Ejemplo 1 y 100 ml de un baño similar después de trabajar durante 3 a 4 renovaciones.

Baño de nueva aportación: La adición de 1,4 ml de 25% de H_2SiF_6 produjo cantidades bastan-
tes grandes de coágulos en el baño. Los signos de inestabilización eran evidentes con niveles mucho menores de H_2SiF_6 .

Baño envejecido: Incluso después de adición de 4,6 ml de solución de H_2SiF_6 , no había indicación de inestabilización.

EJEMPLO 14

Para ilustrar el modo en que el agente tensioactivo experimenta modificación en el baño, se prepararon tres soluciones como sigue:

	dodecilbenceno sulfonato de - sodio	FeF ₃	HF	30% H ₂ O ₂	H ₂ O
5	#1	1,0 g	nada	nada	25 ml
	#2	1,0 g	0,3 g	0,23 g	20 ml
10	#3	1,0 g	0,3 g	0,23 g	5 ml

Todas estas soluciones eran de igual volumen. Fueron colocadas cada una en cubetas de evaporación y evaporadas hasta sequedad. Los resultados fueron los siguientes:
Solución N° #1: Se secó muy lentamente para dejar un residuo blanco puro. Se disolvió fácilmente y se espumó en agua. Una solución acuosa no manifestó efecto Tyndall, ni ningún color.

15
Solución N° #2: Se secó más rápidamente a consistencia de resaca de grasa, ámbar. Se volvió a disolver fácilmente en agua y se espumó. La solución acuosa manifestó un intenso efecto Tyndall y color ámbar ligero.

20
Solución N° #3: Se secó durante largo tiempo antes de las otras dos, posiblemente debido a la exotermicidad. Un residuo negro a modo de alquitrán con una capa superior gris.
 25 Se volvió a disolver en agua para formar una solución rojo sangre transparente con un efecto Tyndall muy difuminado.

EJEMPLO 15

Este ejemplo ilustra la modificación del dodecil bencenosulfonato de sodio en el baño de recubrimiento. Se preparó la siguiente solución:

- 5 1 g de Ultra wet K (dodecil-benceno-sulfonato-sódico);
 0,3 g de fluoruro férrico;
 0,23 g de ácido fluorhídrico;
 5 ml de H_2O_2 al 30% y
 19 ml de H_2O .

10 Después de mezclar completamente, la solución fue colocada en una botella de polistileno para observar los cambios durante un cierto período de tiempo.

- Después de 15 horas, la solución había pasado desde transparente a claramente amarillo.
- 15 - Después de 87 horas la solución es de color dorado.
- Después de 2 semanas, cambio muy pequeño.
- Después de 5 meses, la solución es de color rojo sangre .
- Una porción de la solución fue vertida en una cubeta
- 20 evaporadora y fue dejada secarse a la temperatura ambiente. El residuo era un líquido viscoso, pardo rojizo y oscuro.

EJEMPLO 16

Este ejemplo ilustra la utilización de extrac-
25 ción con disolventes para restaurar un baño envejecido. -

Aproximadamente 25 ml de Clorotene fueron vertidos en un tubo de ensayo grande y luego se añadieron alrededor de 150 ml de baño envejecido y se agitó con vigorosidad justamente suficiente para mezclar las dos fases. Después de dejar un momento para la separación el baño fue decantado y utilizado para recubrir un panel como sigue:

Inmersión 90 segundos; secado al aire durante 60 segundos, enjuagado a 170°C durante 10 minutos.

Resultados:

10 Chorro, uniforme, brillante y texturado, 0,0225 mm.

EJEMPLO 17

Este baño ilustra la separación del agente tensioactivo dodecil-benceno-sulfonato modificado a partir de un baño envejecido.

15 Utilizando una relación de aproximadamente 4:1 de baño envejecido a Clorotene, la combinación fue mezclada en un embudo de separación y la capa de Clorotene fue retirada. Aparecieron un cierto número de aglomerados negros blandos con el Clorotene pero el baño propiamente dicho estaba grandemente sin perjudicar. Los aglomerados fueron separados por filtración y el Clorotene fue evaporado. El fondo de la cubeta fue barrido vigorosamente con una varilla de vidrio con punta de caucho y agua desionizada. La cubeta manifestó ser desmesuradamente hidrófoba en el fondo, pero no en los lados. Cuando se lavó con NH_3 al 28% se observó inmediatamente un material gomoso, y éste pasó

20

25

rápida a disolución como una solución muy turbia y de color amarillo oscuro. La solución fue diluida y acidificada con HCl. Era menos turbia debido a dilución pero permanecía amarilla. Al añadir solución de FeSO_4 no hubo aumento en la turbiedad.

El extracto proporciona un espectrograma de IR que es casi idéntico al obtenido del agente tensioactivo - separado de un baño de nueva aportación. Es razonable esperar que incluso después de envejecer y de descomponer con H_2O_2 catalizado con hierro, el material extraído contendría probablemente una importante cantidad de agente tensioactivo de nueva aportación procedente de las reposiciones más recientes del baño, que pueden oscurecer la traza de infrarrojos del material modificado.

15 EJEMPLO 18

El análisis de un baño envejecido que resulta de trabajo continuo con una composición de recubrimiento auto depositante preparada de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 - indicó una ausencia de potasio aunque se encuentra potasio en el concentrado de resina/pigmento. Dependiendo de la etapa a la que se toma la muestra, la concentración de potasio puede ser hecha mínima por precipitación en forma de sales de potasio insolubles. A una muestra de 250 ml de un baño envejecido se añadió por incrementos 1 g de solución de $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cuando se añadieron 0,58 g/l de ión potasio, - hubo una ligera mejora en la resistencia al enjuagado cuan

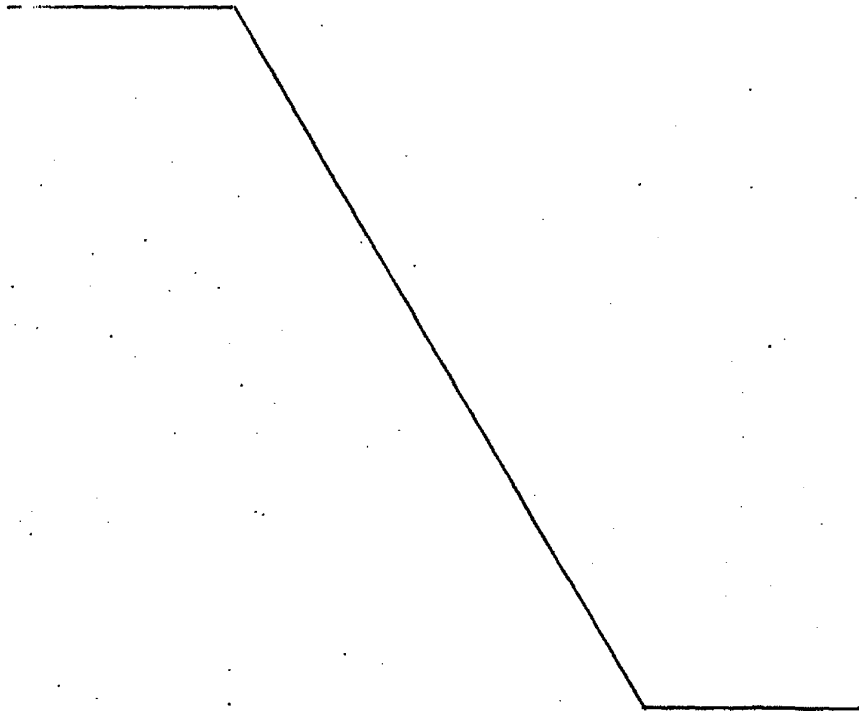
do el recubrimiento depositado es enjuagado inmediatamente con agua (agua corriente). La muestra del baño fue dejada sedimentar, y al volver a ensayar, era mala la enjuagabilidad. Después de varias horas, la muestra del baño apareció como poseedora de considerable descomposición y retirada de pigmento, es decir había aglomerados de pigmento sobre las paredes laterales y la parte superior del baño aparecía casi blanco. Esto desapareció rápidamente con la agitación.

Un panel fue sumergido con agitación durante 75 segundos en el antedicho baño y enjuagado inmediatamente al salir con agua corriente. El recubrimiento fue eliminado por enjuagado hasta el metal de base. Dado que el baño era aparentemente deficitario en pigmento se añadieron 0,5 g de Aquablak 115 a la muestra de 250 ml del baño vertiendo el baño sobre la muestra de 0,5 g. No se observó separación. Un panel fue sumergido durante 75 segundos con agitación. Al enjuagar inmediatamente, el recubrimiento depositado apareció como más resistente frente al agua. Con enjuagado persistente todo el recubrimiento había sido eliminado por enjuagado.

Una muestra de nueva aportación de 250 ml del baño envejecido (es decir el baño que producía recubrimientos enjuagables) fue tomada. Una muestra grande de Aquablak 115 fue pesada y combinada con la primera muestra. El baño fue vertido en el Aquablak y agitado sin separación aparente de pigmento. Un panel fue sumergido durante 75 segundos en

el baño con agitación. Fue sometido a un reposo durante 60 segundos en aire y luego fue enjuagado con vigorosa agitación por inmersión en agua. La mayor parte del recubrimiento permaneció. El recubrimiento aparece como blando aunque deficitario en oxidante. Al curar, el panel manifestó una
5 acumulación de película de 0,001 mm a 0,0175 mm. El recubrimiento sobre un segundo panel no se eliminó por enjuagado. Al curar, manifestó un espesor de película de 0,0150 - 0,0200 mm.

10 Se añadieron al baño una o dos gotas de H_2O_2 al 30% (potencial de 250 mv aumentado a aproximadamente 450 mv). Un panel fue sumergido durante 75 segundos y enjuagado inmediatamente bajo agua corriente. La película permaneció incluso con circulación más vigorosa de agua y media
15 0,0150 - 0,0175 mm.



- REIVINDICACIONES -

1.- Mejoras en el procedimiento de autodeposición en baños de recubrimiento con control y reposición continua caracterizadas porque a un baño que contiene una composición de recubrimiento acuosa y ácida, comprendiendo un ácido, un agente oxidante, un agente tensioactivo, partículas de resina formadoras de recubrimiento dispersadas en él y partículas de pigmento dispersadas en él, es repuesto mediante retirada de parte del baño y tratada con un concentrado de resina/pigmento y devuelto al baño para restaurar la concentración de sólidos resina/pigmento.

2.- Mejoras según reivindicación anterior, caracterizadas porque el baño repuesto es hecho funcionar aumentando el potencial redox desde un margen de trabajo de alrededor de 275 a 325 milivoltios para un baño no envejecido hasta entre aproximadamente 400 y aproximadamente 475 milivoltios para un baño envejecido, estando previsto que el potencial redox sea aumentado por edición de peróxido de hidrógeno.

3.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la porción del baño de recubrimiento retirada para efectuar el mezclado previo es aproximadamente igual, en volumen a la cantidad de concentrado de resina/pigmento que se ha de añadir para reponer dicho baño.

4.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se añade al baño de recubrimiento -

envejecido una dispersión acuosa de un agente tensioacti-
vo no ionico, estando previsto que cuando dicho agente -
es modificado en el curso de la operación de recubrimien-
to pueda extraerse dicho agente modificado con un disol-
5 vente organico miscible en agua.

5.- Mejoras, según reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque el agente tensioactivo es una
sal de alcohilarilsulfonato, estando previsto la utiliza-
ción de dodecilencenosulfonato de sodio y la extracción -
10 del agente tensioactivo modificado se realice con 1,1,1-
tricloroetano.

6.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores,
caracterizadas porque para mantener la composición de re-
cubrimiento autodepositante en un estado formador de re-
15 cubrimiento continuo cuando se trata metal a su través me-
diante reposición de la concentración de sólidos de partí-
culas de resina formadora de recubrimiento retirando una
porción de la composición de recubrimiento, mezclándola
previamente con un concentrado de reposición que compren-
20 de una dispersión de partículas de resina y un agente ten-
sioactivo no iónico, o una dispersión de partículas de -
pigmento y un agente tensioactivo no iónico, o una dis-
persión de partículas de resina, partículas de pigmento y
un agente tensioactivo no iónico, y devolviendo la compo-
25 sición previamente mezclada a la composición de recubri-
miento autodepositante.

7.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores,

caracterizadas porque el agente tensioactivo no iónico es un condensado de ácido de etileno con bases hidrófobas, - formado condensando óxido de propileno con propilenglicol y que tiene un peso molecular de aproximadamente 8000.

5 8.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en un procedimiento de recubrimien
to con autodeposición en que un baño de recubrimiento -
autodepositante que comprende una dispersión ácida acuosa
de partículas de resina formadoras de recubrimiento, par-
10 tículas de pigmento, agente tensioactivo y un agente oxi-
dante es hecha trabajar continuamente mediante reposicio-
nes periódicas con concentrado de resina/pigmento que in-
cluye el agente tensioactivo, con lo cual la composición
del baño de recubrimiento experimenta un cambio de compo-
15 sición que provoca un deterioro en la calidad formadora
de recubrimiento del baño repuesto, la mejora que compren-
de mezclar previamente un concentrado de pigmento estabi-
lizado y agente tensioactivo con una porción del baño de
recubrimiento retirada para ese fin y devolver la compo-
20 sición previamente mezclada al baño para mantener de este
modo al baño en estado formador de recubrimiento y des-
pués de ello hacer trabajar el baño con un potencial Redox
entre aproximadamente 400 y aproximadamente 475 mili-
voltios, estando previsto que el concentrado de pigmento
25 estabilizado con agente tensioactivo es una dispersión -
de negro de humo estabilizada con un agente tensioactivo
no iónico.

9.- "MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO DE AUTODEPOSI-
CION EN BAÑOS DE RECUBRIMIENTO CON CONTROL Y REPOSICION -
CONTINUA".

Tal como se describe y reivindica en la presente
5 Memoria Descriptiva, que conste de cincuenta y cuatro ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC. 1978.

Jandy