

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	477.261	10 AI
		22	FECHA DE PRESENTACION	
			29-1-79	

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

PATENTE DE INVENCION

A1 477261 — C.23 F 7/26

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
873.251	30 enero 1978	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09K	

54 TITULO DE LA INVENCION

"Método para la obtención de una composición acuosa estable para recubrir superficies metálicas"

71 SOLICITANTE (S)

AMCHEM PRODUCTS, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Brookside Avenue, Ambler, Pennsylvania, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

James W. Davis

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernandez Gandelas

La presente invención se refiere a un método para la obtención de una composición acuosa estable para tratar superficies metálicas - especialmente superficies de hierro, zinc y aluminio - para mejorar su resistencia a la corrosión y para prepararlas a fin de recibir un acabado secante.

Se han propuesto muchos tipos diferentes de tratamientos para estos fines tales como, por ejemplo, aquellos en los cuales se aplica un recubrimiento de conversión química por tratamiento del metal con soluciones de fosfato ácido acuoso o cromato ácido. Otros procedimientos comprenden el agregado de vehículos resinosos a soluciones de tratamiento de ácido crómico acuoso. Sin embargo, prescindiendo del sistema particular empleado, el objetivo final de tales prácticas es esencialmente el mismo, a saber, obtener la máxima protección contra la corrosión del sustrato metálico a la vez que se logran simultáneamente altos niveles de las cualidades de resistencia al impacto, flexibilidad y adhesión de la pintura. Naturalmente, la obtención de una combinación tan conveniente de propiedades con frecuencia es difícil de lograr, siendo testigos las muchas propuestas que resultan familiares en el arte.

Otro atributo altamente conveniente de este tipo de método de tratamiento del metal es la capacidad de poder emplear un sistema en el cual el recubrimiento es formado al contacto con la superficie metálica seguido por secado, generalmente secado con aire caliente u horneado y sin necesidad de enjuagar ni enjuagar la superficie para eliminar el exceso de líquido. Tales tratamientos se denominan -

generalmente pretratamientos "sin desperdicio" y tienen obvios benefi  
cios ecológicos debido al hecho de que en el tratamiento no están in-  
volucrados efluentes, ni tóxicos ni de otra clase.

Uno de los principales defectos de los pretratamientos -  
5 "sin desperdicio" disponibles actualmente en su falta de "universali-  
dad" con respecto a los sistemas de pintura que se pueden aplicar a -  
la superficie metálica tratada. La solución de tratamiento debe ser -  
especialmente confeccionada para satisfacer las necesidades del siste  
ma de pintura en particular que se usará. No se conoce una formula- -  
10 ción de tratamiento del metal "sin desperdicio" única que dé un rendi  
miento óptimo bajo una amplia variedad de diferentes sistemas de pin-  
tura. De este modo los tratamientos de recubrimiento "sin desperdicio"  
que están destinados a dar un rendimiento óptimo bajo un sistema de -  
pintura del tipo con solvente pueden no dar resultados comparables ba  
15 jo sistemas de pintura del tipo con base de agua, y viceversa. Además,  
aún hasta entre diferentes tipos de sistemas de pintura con solvente,  
tales como poliéster, vinilo, alquida, plastisol, organosol, etc., pa  
ra óptimo rendimiento la solución usada para pretratamiento del metal  
puede requerir una adaptación específica a la pintura particular bajo  
20 la cual se debe usar.

Hasta ahora, uno de los pretratamientos "sin desperdicio"  
más satisfactorios comprende el uso de una solución de tratamiento -  
del metal y un método revelados en la patente estadounidense No. 3 -  
3.185.596 a nombre de Louis Schiffman. Aunque exhibe un excelente ren  
25 dimiento cuando se usa bajo pinturas vinílicas, simplemente se encon-  
tró que no era eficaz bajo sistemas de pinturas de poliéster.

El objeto principal de la presente invención es proveer un método mejorado así como soluciones mejoradas para aplicar recubrimientos adherentes a la pintura resinosos, protectores, flexibles y resistentes al impacto sobre superficies de materiales ferríferos, zincíferos y aluminíferos y que exhiben niveles de rendimiento desu-  
5 damente elevados cuando se usan con muchos tipos diferentes de pinturas y sistemas de pinturas.

Es también un objeto de esta invención proveer soluciones de recubrimiento estables para los fines descriptivos.

10 Otro objeto es el de producir artículos que tienen un acabado secante final que sean grandemente mejorados en cuanto a aspecto, resistencia a la corrosión y duración.

La patente de Schiffman 3.185.596 se refiere a soluciones de tratamiento que contienen "compuestos de cromo mixtos" y ácido poliacrílico hidrosoluble o hidrodispersable. Los denominados "compuestos de cromo mixtos" son mezclas de cromo hexavalente y cromo trivalente que se preparan reduciendo parcialmente soluciones ácidas acuosas de cromo hexavalente. Tal reducción puede efectuarse mediante cualquiera de las muchas técnicas conocidas - preferiblemente mediante el  
15 uso de agentes reductores que no forman productos de reacción inconvenientes que son retenidos en la solución de tratamiento. De acuerdo con la patente de Schiffman 3.185.596 se prefiere efectuar la reducción parcial mediante el empleo de formaldehído como se describe con  
20 más detalle en otra de sus patentes (patente estadounidense 3.063.877) y efectuar una reducción de por lo menos 20 a aproximadamente 60% del  
25

cromo hexavalente. La patente anterior 3.063.877 señala que las soluciones que contienen los valores de cromo parcialmente reducidos se pueden utilizar para mejorar la resistencia a la corrosión no solamente de un recubrimiento aplicado previamente sino también la de la superficie de un sustrato de metal de base mismo. En la patente 3.185.596, posterior, se revela que si a una solución acuosa que contiene por lo menos 0,25% ponderal de los compuestos de cromo mixtos mencionados, se le agrega por lo menos 0,25% ponderal de un compuesto de ácido poliacrílico, se producirá una mezcla que, cuando es aplicada a sustratos metálicos, dará un recubrimiento que mejorará grandemente la resistencia a la corrosión y al impacto, la flexibilidad y la capacidad de adhesión de la pintura.

En la formulación de la patente 3.185.596, el compuesto de ácido poliacrílico podría ser del tipo hidrosoluble o del hidrodispersable y específicamente los tipos hidrosolubles que están disponibles fácilmente como artículos de comercio convencionales, incluyendo aquellos que se conocen bajo la marca registrada Acrysol; por ejemplo, las soluciones acuosas de ácidos poliacrílicos que tienen diferentes pesos moleculares y viscosidades se denominan Acrysol A-1 y Acrysol A-3. En esta patente también se revela que la emulsión hidrodispersable de ácido poliacrílico conocida como Rhoplex Ac-200 está disponible comercialmente y se puede usar en este sistema. Acrysol y Rhoplex son marcas registradas a nombre de Rohm & Haas Company.

La presente invención representa una modificación y extensión de las enseñanzas de la patente 3.185.596 en el hecho de que

se ha encontrado que se pueden fabricar formulaciones de recubrimien-  
to que imparten una resistencia destacada a la corrosión en las super-  
ficies metálicas tales como las de hierro, aluminio y zinc y al mismo  
tiempo son útiles en forma generalmente universal bajo casi todos los  
5 tipos de pinturas y sistemas de pinturas; esta mejora se realiza mez-  
clando cromo hexavalente, cromo trivalente, ácido fosfórico, ácido po-  
liacrílico soluble y polímero en emulsión acrílica hidrodispersable -  
en relaciones específicas.

Para los fines de esta invención, para lograr un óptimo  
10 rendimiento y la mayor universalidad bajo la pintura, la reducción -  
parcial del cromo hexavalente es preferiblemente controlada de manera  
que aproximadamente 46 - 50% del cromo hexavalente es reducido al es-  
tado trivalente; es posible lograr algunos de los beneficios de la in-  
vención si se reduce del 40 al 60% del cromo hexavalente al estado -  
15 trivalente pero solamente con el sacrificio de la estabilidad de la -  
solución y las propiedades de adhesión de la pintura. Así, al aumen-  
tar el grado de reducción del cromo hexavalente por sobre el nivel -  
del margen del 50%, la solución de tratamiento se volverá cada vez -  
más inestable. Recíprocamente, al descender el grado de reducción por  
20 debajo de aproximadamente 46% las propiedades de adhesión de la pintu-  
ra tienden a deteriorarse. La formulación preferida de acuerdo con la  
presente invención comprende un concentrado que contiene aproxima-  
mente 10 partes ponderales de los compuestos de cromo mixtos (calcula-  
dos como  $\text{CrO}_3$ ) en aproximadamente 200 partes ponderales de solución,  
25 que en la práctica pueden ser diluidas ulteriormente como se describi

rá en adelante.

A diferencia de la patente 3.185.596, el ácido fosfórico es un ingrediente esencial en lugar de un material empleado optativamente para ajustar el pH. Tiene una decidida influencia sobre la resistencia a la corrosión y las propiedades de adhesión de la pintura. El ácido fosfórico, convenientemente, debe hallarse en aproximadamente 3 a 4 partes ponderales del ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  al 100%) a más de 10 partes de los compuestos de cromo mixtos. Al aumentar la concentración del ácido fosfórico por sobre la relación 4/10, las propiedades de adhesión de la pintura - particularmente bajo las pinturas vinílicas - se vuelven inferiores pero concurrentemente se acrecientan las propiedades de adhesión bajo pinturas de poliéster. Recíprocamente, una disminución en la relación 4/10 da mala adhesión de la pintura bajo pinturas de poliéster pero una adhesión algo mejor bajo pinturas vinílicas. Así, la preferencia de 3-4 partes de  $H_3PO_4$  a 10 partes de compuestos de cromo mixtos representa un compromiso que permite el uso eficaz de la solución de tratamiento bajo ambas pinturas de vinilo y poliéster.

De acuerdo con la presente invención, la solución de tratamiento debe tener una concentración mucho más baja del componente de ácido poliacrílico hidrosoluble que la usada en la formulación de Schiffman de la patente 3.185.596, a saber, aproximadamente 4 a 5 partes ponderales de sólidos de ácido poliacrílico a 10 partes de compuestos de cromo mixtos a fin de obtener rendimiento y universalidad óptimos del uso bajo la pintura. Con esta finalidad se prefiere usar Acry

sol A-1 (una solución acuosa que contiene 25% ponderal de sólidos de ácido poliacrílico).

La formulación de la invención también incluye una concentración bastante grande de sólidos de polímero en emulsión acrílica, a saber aproximadamente 17 a 20 partes ponderales de dichos sólidos de polímero en emulsión a 10 partes ponderales de los compuestos de cromo mixtos. La estabilidad de la formulación tiene tendencia a disminuir al ser elevado el límite superior y las propiedades de adhesión de la pintura, particularmente bajo la pintura vinílica, tienden a disminuir y también disminuyen los beneficios de universalidad.

El polímero en emulsión acrílica para usar de acuerdo con la invención es un producto disponible comercialmente conocido como Rhoplex AC-73, una emulsión con un agente tensioactivo no iónico que contiene aproximadamente 46,0 a 47,0% de sólidos poliméricos de un pH de 9,0 a 10,0 y que está destinado a usarlo en aplicaciones neutras a alcalinas para la formación de películas duras. A diferencia del Rhoplex AC-200, no contiene componentes termofraguables. Es un aspecto no habitual de esta invención que las formulaciones fuertemente ácidas de la misma pueden incluir el polímero en emulsión acrílica alcalino y seguir presentando estabilidad. El mecanismo por el cual se obtiene este resultado no es conocido con certeza. Sin embargo, el solicitante ha encontrado que es posible preparar formulaciones altamente estables asegurándose de que, antes de agregar el polímero hidrodispersable a los demás componentes, se tenga cuidado de asegurar que el ácido poliacrílico hidrosoluble ha interaccionado completamente -

con el cromo y/o el ácido fosfórico, y que no estén presentes partículas suspendidas no disueltas de los reactivos en la solución de ácido poliacrílico del cromo. Una forma de lograr este objetivo es permitir que la mezcla de cromo-ácido poliacrílico parcialmente reducida se -  
5 fragüe o envejezca por periodos de 20 o más horas. La cuidadosa introducción de la emulsión en la solución bajo condiciones que minimicen el "choque" son también beneficiosas para lograr este objetivo.

En términos generales, la reducción del cromo hexavalente y el mezclado del ácido poliacrílico son realizados por las mismas técnicas explicadas en la patente 3.185.596 de Schiffman, pero se debe ejercer un mayor cuidado para evitar el rebose por la ebullición -  
10 durante la reducción lo que causará la formación de costras de sales de cromo secas sobre la superficie del recipiente de reacción y que solamente con dificultad se vuelvan a disolver en la solución de  
15 cromo-resina. Por consiguiente, durante la reducción se debe mantener la masa bajo condiciones que minimicen el rebose por ebullición. De modo similar, durante el agregado del ácido poliacrílico es importante formar una solución completa de todos los sólidos presentes y por consiguiente lo preferible es permitir que la solución de ácido poliacrílico-cromo se "cure" o "envejezca" durante un tiempo suficiente para  
20 asegurar que la reacción entre el ácido poliacrílico y el cromo sea completa y que todos los sólidos estén en solución antes de agregar el polímero en emulsión acrílica.

Para preparar la formulación de tratamiento de acuerdo -  
25 con esta invención se prefiere usar agua desionizada o destilada a -

fin de minimizar la cantidad de sales que se depositarían en el recubrimiento y ocasionarían puntos de corrosión.

Para una resistencia a la corrosión sin pintura son necesarias operaciones de prelimpieza convencionales adicionales para remover suciedad, grasa y películas de óxido que hubiera y lograr un rendimiento óptimo.

Las soluciones de tratamiento se pueden aplicar en la manera descrita en la patente 3.185.596 de Schiffman o cualquiera de las técnicas habituales de aplicación conocidas en el arte tales como recubrimiento por rodillo, recubrimiento por rodillo invertido, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización o aplicaciones de niebla. La aplicación de las composiciones de esta invención no requieren enjuague y no producen desperdicio. Dependiendo del método de aplicación todo lo que se aplica a la superficie metálica permanece, excepto el agua que se evapora al secar; o, las cantidades excesivas aplicadas se pueden remover por goteo, rotación o lo similar y se pueden volver a usar. No obstante, lo conveniente es depositar sobre el metal un peso de recubrimiento de 5 a 100 mg por cada  $0,09 \text{ m}^2$ , dependiendo del sustrato metálico correspondiente. En aplicaciones de imprimación al aluminio y hierro, se obtienen óptimos resultados con 5 a 50 mg por cada  $0,09 \text{ m}^2$  de peso de recubrimiento y preferiblemente alrededor de 20 mg por cada  $0,09 \text{ m}^2$ . Con superficies de zinc como hierro galvanizado (imprimación) los mejores resultados se obtienen con pesos de recubrimiento de 5 a 50 mg por cada  $0,09 \text{ m}^2$ , y preferiblemente de 10 a 15 mg por cada  $0,09 \text{ m}^2$  de peso de recubrimiento. Cuando se

desea resistencia a la corrosión sin pintar, por ejemplo sobre aluminio, el efecto es obtenido convenientemente con pesos de recubrimiento de 5 a 100 mg por cada 0,09 m<sup>2</sup> y preferiblemente con 80 a 100 mg por cada 0,09 m<sup>2</sup> de peso de recubrimiento. Para lograr estos pesos en el recubrimiento y dependiendo del peso de recubrimiento deseado, la solución concentrada del ejemplo 1 se puede aplicar tal como está o como un baño diluido que contiene aproximadamente 0,08 % o más de sólidos sobre una base de volumen/volumen. Preferiblemente la composición de esta invención se emplea preparando el concentrado de acuerdo con el ejemplo 1 y aplicándolo como una dilución al 20 % en agua desionizada preparada agregando cuatro partes de agua desionizada a una parte del concentrado (volumen/volumen). Cuando se usa de esta manera, el espesor de recubrimiento deseado se desarrolla más rápidamente con menos volumen y un secado más rápido que los recubrimientos conocidos de cromo y ácido poliacrílico. Además, los recubrimientos de acuerdo con esta invención producen una superficie más uniforme que es particularmente importante para metal galvanizado con floreado cristalino de superficies varias. Las presentes composiciones exhiben mejores características de formación de película que las composiciones de ácido poliacrílico y cromo.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo describe el método preferido para fabricar un concentrado que se puede usar tal cual está o diluirlo adicionalmente antes de ser usado para tratar metales:

25

Se disolvieron 41,5 gramos de trióxido de cromo en apro-

ximadamente 250 a 300 ml de agua desionizada junto con 14,5 gramos de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  al 100 %). La solución fue agitada y calentada aproximadamente a 54,5°C y se agregó lentamente 4,4 gramos de formaldehído (100 % HCHO). Mientras se agitó durante alrededor de una hora, se mantuvo la solución a una temperatura entre aproximadamente 85 y 90°C. Al completarse el agregado de formaldehído, se continuó agitando durante 2 horas y se mantuvo la temperatura de la solución a la de ebullición o próxima a la misma. Se agregaron 300 a 350 ml de agua desionizada a la solución y luego se introdujeron con agitación 75 gramos de solución de Acrisol A-1 (25 % de sólidos de ácido poliacrílico, peso/volumen). La solución resultante fue diluida con agua desionizada hasta un volumen de aproximadamente 800 ml, se mezcló a fondo y se dejó fraguar durante 72 horas. En un recipiente separado se prepararon 160 gramos de emulsión Rhoplex AG-73 (46-47 % de sólidos peso/volumen) como una "solución" al 75 % volumen/volumen de agua desionizada agregando agua suficiente para formar un total de 200 ml. La emulsión acrílica diluida fue agregada lentamente a la solución envejecida reducida de cromo-ácido acrílico. Esto dió un concentrado que se puede usar en su forma concentrada para formar recubrimientos resistentes a la corrosión cuando no se aplicará pintura a los mismos o puede ser diluido ulteriormente hasta un volumen de 20 litros con agua desionizada para uso en aplicaciones debajo de pinturas.

#### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la adhesión y la resistencia a la corrosión mejorada provista por las composiciones de recubrimiento de

esta invención bajo diversos sistemas de pintura y también demuestra la universalidad de las pinturas de esta invención; es decir, su utilidad debajo de diferentes sistemas de pintura.

5 Se prepararon tableros de prueba usando soluciones de -  
tratamiento de la presente invención preparadas de acuerdo con el - -  
ejemplo 1 a una dilución del 20 % y con fines de comparación también  
se trataron tableros con una fórmula de acuerdo con la patente 3.435.596  
de Schiffman pero sin contener polímero en emulsión acrílica (denomi-  
nada en adelante Fórmula A).

10 Empleando una técnica de rotación (spin) de laboratorio,  
se aplicaron recubrimientos para limpiar tableros de aluminio (con -  
0,609 mm de espesor) a temperatura ambiente a un peso de recubrimiento  
de 20 mg por cada 0,09 m<sup>2</sup> en cada caso. Después de aplicar el recubri-  
miento, se secó cada tablero con aire caliente usando una pistola de  
15 aire caliente. La temperatura del metal durante el secado llega a - -  
aproximadamente entre 43 y 48°C. Una vez enfriados, los tableros se -  
pintaron con pinturas de recubrimiento de serpentinas convencionales  
de acuerdo con la especificación del fabricante empleando tres dife-  
rentes sistemas de pintura.

20 (a) sistema de políester de recubrimiento simple conven-  
cional,

(b) sistema de pintura vinílica,

(c) un sistema de pintura Plastisol de dos capas usando  
dos diferentes temperaturas de curado de la imprimición.

25

Los tableros pintados y curados fueron entonces sometidos

dos a las pruebas convencionales siguientes para determinar la adhesión de la pintura y la resistencia a la corrosión:

(1) adhesión ante impacto de reverso encintado a temperatura ambiente probada con el uso de una esfera de 15,8 milímetros de 5 5,42 julios (48 inch-lbs).

(2) adhesión ante impacto de reverso encintado en frío - como precedentemente, con el tablero a  $-23,3^{\circ}\text{C}$  en el momento del impacto,

(3) Prueba de Humedad Condensada Cleveland (ASTM D 714 - 10 Rating).

(4) Prueba de resistencia al solvente metiletilcetona en la cual se determina el número de pasadas dobles con gasa rectilínea embebida en metiletilcetona necesarios para remover la pintura de la superficie metálica.

15 (5) Prueba de dureza de lápiz.

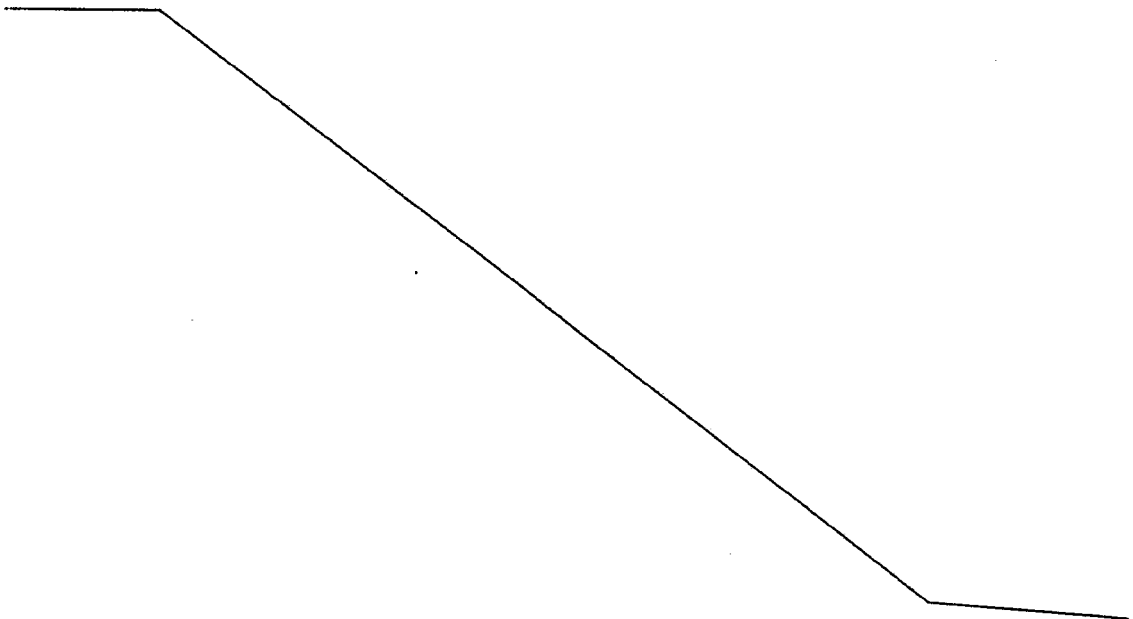


Tabla I

<u>Sistema de Pintura</u>	<u>Prueba</u>	<u>Formulación A</u>	<u>Resultados</u>	<u>Formulación Ejemplo 1</u>
<u>Poliéster</u>	Impacto a temperatura ambiente	Sin pérdida de pintura	sin pintura	sin pintura
	Impacto en frío	30 % de pérdida de pintura	sin pérdida de pintura	sin pérdida de pintura
	Humedad Cleveland	Ampollas No. B a la 72 horas	sin ampollas a las 240 horas	sin ampollas a las 240 horas
	Metilacetona	57 pasadas dobles	Más de 100 pasadas dobles	Más de 100 pasadas dobles
	Dureza de lápiz	HB	HB	HB
<u>Vinilo</u>	Impacto a temperatura ambiente	Sin pérdida de pintura	sin pérdida de pintura	sin pérdida de pintura
	Impacto en frío	5 % de pérdida de pintura	sin pérdida de pintura	sin pérdida de pintura
	Humedad Cleveland	Algunas ampollas No. 3 a 240 hrs.	sin ampollas a las 240 horas	sin ampollas a las 240 horas

(continúa)

Tabla I (continuación)

<u>Sistema de Pintura</u>	<u>Prueba</u>	<u>Resultados</u>	
		<u>Formulación A</u>	<u>Formulación Ejemplo 1</u>
<u>Vinilo</u>	Dureza de lápiz	HB	H a 2H
	Impacto en húmedo*	5 % de pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura
<u>Imprimación curada</u>	Impacto a temperatura	30 % de pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura
<u>a 193 a 198°C más</u>	ambiente	de pintura	
<u>capa superior de</u>			
<u>Rastisol</u>			
<u>Imprimación curada a</u>	Impacto a temperatura	Sin pérdida de	Sin pérdida de pintura
<u>223°C más capa supe-</u>	ambiente	pintura	
<u>rior de Plastisol</u>			
<u>Dos capas de pintura</u>	Impacto en húmedo*	-	Sin pérdida de pintura
<u>con base de agua</u>			

\* Igual que la prueba de impacto a temperatura ambiente con el tablero embebido en agua desionizada durante dos horas a temperatura ambiente e impactado inmediatamente después de retirarlo.

Los resultados demuestran que con respecto a un sistema de poliéster de una sola capa convencional, la presente invención y una formulación preparada según la patente No. 3.185.596, pero sin con-  
5 tener un polímero en emulsión acrílica no presentó pérdida de pintura con la prueba de impacto de reverso encintado a temperatura ambiente; sin embargo, se observó el 30 % de pérdida de pintura con la formulación A en la prueba de impacto de reverso en frío frente a que no se observó pérdida de pintura con la formulación de la presente invención. Además, la formulación A exhibió ampollas No. 8 al cabo de 72 -  
10 horas de exposición a la Humedad de Condensación Cleveland; mientras que la formulación A (57 pasadas dobles en comparación con más de 100 para la presente invención). Con respecto al sistema de pintura Plastisol de dos capas, la formulación A necesitó un aumento en la temperatura de curado de la pintura de imprimición y la presente invención  
15 no, a fin de lograr una calidad satisfactoria con respecto a la adhesión ante impacto de reverso encintado a temperatura ambiente. Con respecto a un sistema de pintura vinílica, la formulación A exhibió una dureza de lápiz de HB en lugar de la de H a 2H necesaria, mientras que la presente invención exhibió la dureza necesaria.

20 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el efecto de la variación en las -  
proporciones de los ingredientes sobre el rendimiento bajo diferentes sistemas de pintura. Las pruebas fueron llevadas a cabo como en el ejemplo 2 precedente utilizando las formulaciones de esta invención (pre-  
25 paradas de acuerdo con el ejemplo 1) que variaron en la forma siguiente:

Formulación (i)

Preparada con 100 cm<sup>3</sup> del concentrado del ejemplo 1 al -  
cual se agregaron 400 cm<sup>3</sup> de solución que contenía 50 gramos de tri-  
óxido de cromo por litro en agua desionizada para dar un total de 44,3  
5 gramos por litro de cromo hexavalente expresado como CrO<sub>3</sub> y 2,1 gra-  
mos por litro de cromo trivalente expresado como cromo, en la solu- -  
ción bajo prueba.

Formulación (ii)

La composición del ejemplo 1 a una dilución del 20 % en -  
10 la cual la concentración del ácido fosfórico se aumenta de 2,9 g/l a  
17,9 g/l.

Formulación (iii)

La composición del ejemplo 1 a una dilución del 20 % en  
la cual la concentración del ácido poliacrílico se aumenta de 3,8 g/l  
15 a 18,8 g/l.

Formulación (iv)

La composición del ejemplo 1 con mayor concentración de  
cromo reducido preparada agregando a 100 cm<sup>3</sup> del concentrado del ejem-  
plo 1 la cantidad adicional de 400 cm<sup>3</sup> de solución conteniendo 18,0 g/l  
20 de trióxido de cromo con reducción de aproximadamente 47 % por el mé-  
todo del ejemplo 1 de modo que la solución combinada total contiene -  
12,1 g/l de cromo hexavalente, expresado como CrO<sub>3</sub> y 5,5 g/l de cromo  
trivalente expresado como cromo.

Los resultados se ilustran en las tablas II y III siguien-  
25 tes.

Tabla II

<u>Sistema de pintura</u>	<u>Prueba</u>	<u>(i)</u>	<u>(ii)</u>	<u>(iii)</u>	<u>(iv)</u>
Poliéster	Impacto en frío	100 % pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura	1 a 2 % de pérdida de pintura
Vinilo	Impacto en frío	80 % de pérdida de pintura	100 % de pérdida de pintura	90 % de pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura
	Impacto a temperatura ambiente	5-10 % de pérdida de pintura	30 % de pérdida de pintura	30 % de pérdida de pintura	Sin pérdida de pintura

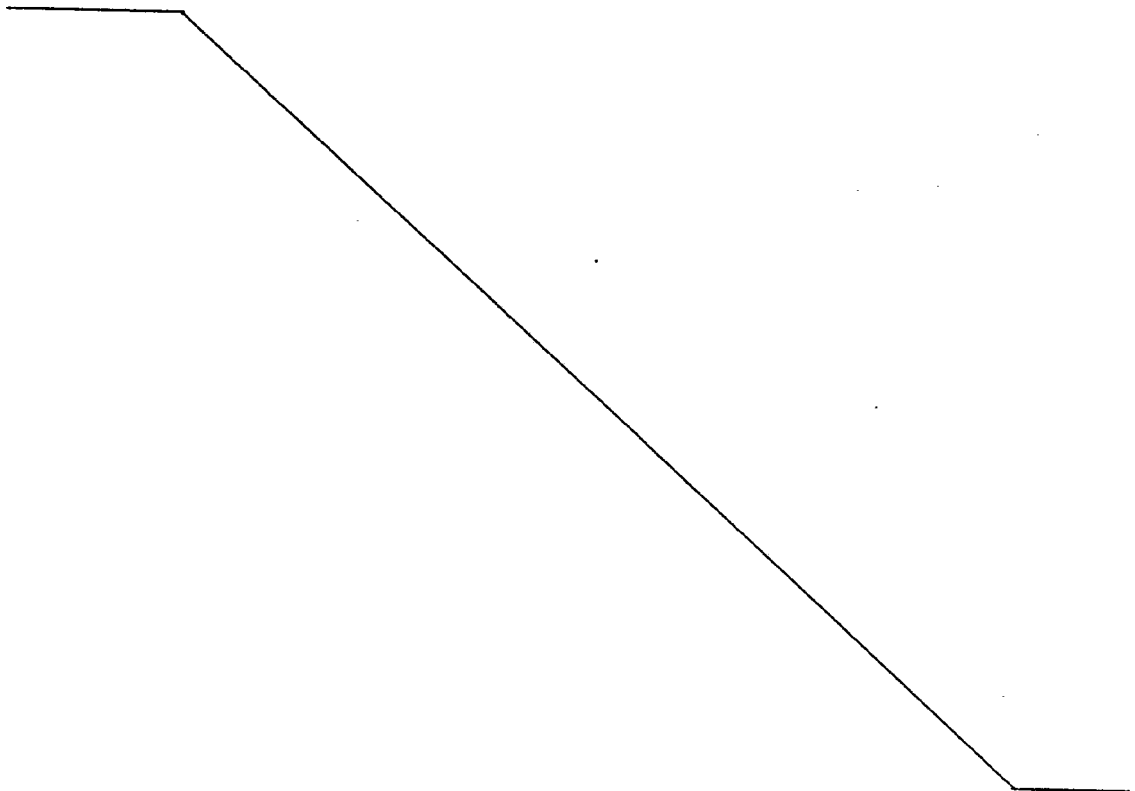
Tabla III

<u>Sistema de pintura</u>	<u>Prueba?</u>	<u>(i)</u>	<u>(ii)</u>	<u>(iii)</u>	<u>(iv)</u>
Poliéster	Humedad Cleveland (120 horas)	Ampollas No. 4	Ampollas No. 0	Ampollas No. 2	Sin ampollas
Vinilo	Humedad Cleveland (120 horas)	Ampollas No. 0	Ampollas No. 0	Ampollas No. 0	Sin ampollas

Los resultados de las tablas II y III ilustran lo críticas que son las proporciones relativas de los ingredientes a fin de proporcionar universalidad con alto rendimiento tanto en la adhesión como en la resistencia a la corrosión.

5 La resistencia a la corrosión bajo los sistemas de pintura de poliéster y vinilo medidos por la prueba de humedad Cleveland - indica que la relación de cromo hexavalente a trivalente es más significativa que la concentración total de cromo como lo indican los resultados de la tabla III. La resistencia a la corrosión también disminuye con los aumentos en la concentración de ácido fosfórico o ácido poliacrílico.

10



REIVINDICACIONES

1.- Método para la obtención de una composición acuosa - estable para recubrir superficies metálicas, especialmente superficies de hierro, zinc y aluminio, a fin de acrecentar la resistencia a la corrosión y las propiedades de adhesión de la pintura en las mismas, caracterizado porque se establecen los siguientes pasos de reacción:

1) la formación de una solución acuosa del trióxido de cromo y el ácido fosfórico; 2) la reducción de aproximadamente 40 a 60% de cromo hexavalente a cromo trivalente bajo condiciones adecuadas para disolver completamente todos los productos de reacción; 3) agregar el ácido poliacrílico a la solución de cromo reducida bajo condiciones adecuadas para asegurar una interacción completa de los reactivos presentes; y 4) agregar el polímero acrílico en emulsión a la solución de cromo parcialmente reducido y ácido poliacrílico.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se reduce de aproximadamente 46 a 50% del cromo hexavalente por medio de un agente reductor que no forma productos de reacción inconvenientes en la solución estando previsto que el agente reductor sea formaldehído.

3.- Método según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a) se disuelven aproximadamente 41,5 gramos de trióxido de cromo y aproximadamente 14,5 gramos de ácido fosfórico (100%  $H_3PO_4$ ) en aproximadamente 250 a 300 ml de agua; b) se agregan aproximadamente 4,4 gramos de formaldehído, 100% de HCHO, bajo condiciones adecuadas para prevenir el rebose por ebullición; c) se mantiene los

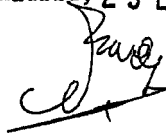
reactivos aproximadamente a 82-87°C durante un tiempo suficiente para efectuar la terminación de la reducción parcial del cromo, a fin de eliminar el formaldehído no reaccionado y asegurar la disolución completa de los productos de reacción resultantes; d) se diluye la solución resultante con aproximadamente 300 - 350 ml de agua; e) se agrega a la misma aproximadamente 76 gramos de una solución de ácido poliacrílico, 25% de sólidos peso/volumen, de manera adecuada para completar la reacción entre los valores de ácido fosfórico y cromo y el ácido poliacrílico; f) se lleva el volumen total de la solución hasta aproximadamente 800 ml con el agua agregada; y g) posteriormente, se agregan 160 gramos de dispersión de polímero acrílico en emulsión, conteniendo aproximadamente 46-47% de sólidos peso/volumen, diluida hasta 200 ml con agua a la solución de cromo parcialmente reducido - ácido poliacrílico.

4.- Método según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para acrecentar su resistencia a la corrosión y sus propiedades de adhesión de la pintura, se establece que la solución final obtenida tiene un pH entre aproximadamente 1 y 2 y contiene: a) aproximadamente 8,3 gramos de trióxido de cromo, aproximadamente 46-50% del cual ha sido reducido al estado trivalente; b) aproximadamente 2,9 gramos de ácido fosfórico (100% de  $H_3PO_4$ ); c) aproximadamente 3,8 gramos de ácido poliacrílico; d) aproximadamente 14,9 gramos de sólidos de polímero acrílico en emulsión; y e) agua para componer de aproximadamente 200 ml a 4 litros de solución.

5.- "MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA COMPOSICIÓN ACUOSA ESTABLE PARA RECUBRIR SUPERFICIES METÁLICAS"

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

Madrid, 29 ENE. 1979

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