

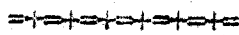


MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

176278

176278

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención por 20 años
a favor de
AMERICAN CHEMICAL PAINT COMPANY, resi-
dente en Ambler, Pennsylvania, U.S.A.
por "PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR DE FOS-
FATO EL HIERRO Y EL ACERO".

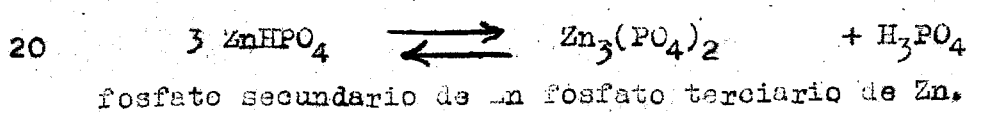
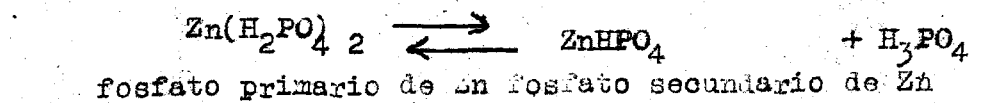


5 El presente invento se refiere a la producción de capas de fosfato sobre hierro y acero como se las emplea comúnmente como base para capas orgánicas, por ejemplo para pinturas, con objeto de prolongar la vida de estas capas, para dar mejor adhesión e impedir la oxidación o el que se origine orín por debajo de dichas capas.

10 El objeto del invento es producir capas de fosfato de granulación finísima, con extrema rapidez, gran uniformidad y de modo continuo en largos periodos y base de días de 24 horas; el producir estas capas con gran economía, el evitar la necesidad de emplear altas temperaturas en estos procesos, el reducir la formación de lodos y el modificar convenientemente su carácter.

El invento utiliza disoluciones "saturadas" o "sobresaturadas", por cuyos términos debe entenderse lo siguiente:

15 Los fosfatos metálicos empleados en disoluciones para capas de fosfato, como los de Zn, Mn, Cd, Ca, etc. pueden hidrolizarse, por ejemplo según se explica por las siguientes fórmulas:



Si una disolución concentrada del fosfato primario soluble de

31 DIC



Zn se diluye con agua y/o se calienta, la sal se hidroliza y se precipitan fosfatos de cinc secundario o terciario, esto es más básico, los cuales contrariamente al fosfato primario, son muy poco solubles en agua, y al mismo tiempo se forma H_3PO_4 libre. La adición de ácido fosfórico hará que los fosfatos más básicos precipitados (esto es, los fosfatos secundario y terciario) se disu-
van de nuevo. Aquí se presenta un equilibrio que depende de la cantidad de Zn y de H_3PO_4 (esto es de la acidez de la disolución) y de la temperatura. La experiencia demuestra que este equilibrio no se alcanza inmediatamente, sino después de algún tiempo; antes de que se alcance, la disolución se encuentra en estado de sobresaturación, esto es, contiene en disolución más fosfato Zn del que corresponde a la cantidad que puede contener cuando se alcanza el equilibrio. Si una disolución de fosfato en estado de equilibrio se calienta o si se disminuye su acidez (se aumenta el pH), deja de estar en equilibrio, pero pasa un tiempo considerable, con frecuencia horas, hasta que alcanza este estado por precipitación de los fosfatos más básicos. El tiempo necesitado para alcanzar el equilibrio, o con otras palabras, la duración del estado de sobresaturación, depende de la concentración de iones Zn, PO_4 y H, de la temperatura y, en cierto grado, de la presencia de otros iones o de sustancias sólidas que actúan como núcleos de cristalización. Como por la hidrólisis se forma ácido libre, toda disolución sobresaturada deberá poseer un pH más alto que la misma disolución después de alcanzar el equilibrio. Una disolución sobresaturada en 100% puede definirse como una que contiene dos veces la cantidad de fosfato metálico que habrá de contener la misma después de alcanzar el equilibrio; este exceso de fosfato metálico se deberá precipitar si se alcanza el equilibrio.

Se admite generalmente que la formación de una capa de fosfato se inicia únicamente cuando la disolución para la capa, por ejemplo una disolución ácida de fosfato de cinc, inmediatamente adyacente a la superficie de la pieza tratada se pone suficiente-

176278 31 DIC



mente sobresaturada para producir una precipitación del fosfato de cinc sobre la superficie del metal. Esta sobresaturación se produce por el ácido que actúa y disuelve el metal de la pieza de trabajo, con lo que disminuye la acidez (aumenta el pH) hasta que esta acidez es insuficiente para mantener en disolución al fosfato de cinc; al mismo tiempo se forma fosfato de hierro, de manera que la capa depositada incluirá los dos fosfatos de cinc y de hierro.

Las disoluciones de fosfato de cinc comúnmente empleadas son de acidez relativamente elevada con objeto de que sean estables y mantengan en disolución al fosfato metálico, por ejemplo al fosfato de cinc. Estas disoluciones actuarán tanto más lentamente cuanto más ácidas sean y cuanto más lejos se encuentren del punto de saturación o de sobresaturación, esto es del punto necesario para producir la precipitación del fosfato. Se ha propuesto ya emplear disoluciones saturadas o casi saturadas. Estas, sin embargo, tienen el inconveniente de producir una cantidad relativamente grande de lodo, en especial cuando se emplean, según es costumbre, a temperaturas elevadas, que, como se sabe generalmente, disminuyen la solubilidad del fosfato metálico para la capa en la disolución. Este lodo se depositará preferentemente en los serpentines calentadores, pero también flota en la disolución obligando a frecuentes interrupciones del proceso para limpiar los depósitos, los serpentines calentadores, los tubos, bombas, etc. Por otro lado a temperaturas más bajas estas disoluciones no actuarán rápidamente. Por consiguiente, de aquí se derivan dificultades aparentemente inevitables.

De lo anterior se deduce que las disoluciones muy sobresaturadas, esto es las disoluciones saturadas considerablemente más allá de su punto normal de equilibrio para una temperatura dada, han de ser las más rápidas en su acción de recubrimiento. La experiencia, sin embargo, indica que esto no es así; si una capa se deposita de golpe, resulta suelta y no adherente; por ello no se ha logrado en la práctica emplear disoluciones muy sobresaturadas.

La esencia del invento consiste en el empleo de disoluciones



90 frías sobresaturadas, a la temperatura de utilización y que posean un valor de pH tan elevado que normalmente sean incapaces de producir una capa satisfactoria de fosfato, y en agregar ciertas adiciones que las habrán de hacer altamente eficaces y en mantener esta eficiencia elevada por adiciones continuas convenientes, según después se describe.

Las piezas de trabajo, por ejemplo las defensas, guardabarrros, capó neveras, cajas de radio, etc. se limpian y preparan para recibir la capa de fosfato del modo usual en la industria.

100 La disolución de fosfato se prepara como después se describe, debiendo entenderse que, aunque de ordinario se prefiere el fosfato de cinc, pueden emplearse otros fosfatos de metales no oxidables, por ejemplo los de manganeso, cadmio, calcio, etc.

105 Fórmula 1)

Oxido de cinc	(ZnO)	400 g
Acido fosfórico	(H ₃ PO ₄) al 75%	500 cm ³
Agua		500 "

Esta disolución concentrada se diluye para su empleo con unas 50 veces su volumen de agua, de manera que la disolución diluida tenga a 25° C un pH de próximamente 2,5. Con objeto de realizar la sobresaturación de esta disolución ^{diluida} con relación al fosfato de cinc, se disminuye la acidez (se eleva el valor de pH) de un modo conveniente cualquiera, por ejemplo por adición de NaOH, hasta un punto tan alto que haga a la disolución nuevamente sobresaturada incapaz de producir ninguna capa a la temperatura del local. El grado de sobresaturación con relación al fosfato de cinc será de unos 20 % o más, dependiendo de la temperatura. Por ejemplo una disolución convenientemente sobresaturada poseerá un pH de unos 3,8 a 15° C, pero un pH de solo 3,0 a 50° C. Deben evitarse temperaturas superiores a 50° C y se prefieren las de 20-40° C. En cualquier caso no se aplica calor suplementario a la disolución agregándose cualquier aumento por encima de la temperatura del local a la temperatura elevada de las piezas de trabajo por una operación previa por ejemplo del agua caliente que sale después de la limpieza.

176278



125 Aun cuando el procedimiento de este invento puede llevarse a la práctica como un "proceso de baño", en el que las piezas se inmergen dentro de la disolución para la capa, las ventajas completas del invento se obtienen en el "proceso de proyección", en el que la disolución se introduce por debajo de las piezas de trabajo mediante toberas o dardos y se hace recircular, y en el que se logran procesos satisfactorios de recubrimiento en medios dos minutos en operación continua. Aunque el invento se vá a describir en relación con el "método de rociado o proyección" es evidente a los entendidos que podrán adaptarlo al "método de baño" y a sus requisitos especiales.

135 Tan pronto como se inicia el proceso, se agregan cantidades pequeñas y reguladas de los siguientes productos químicos:

- a). un agente oxidante, preferentemente una sal de ácido nítrico, por ejemplo NaNO_2 en forma de una disolución, por ejemplo de una disolución acuosa al 6%.
- 140 b). una disolución concentrada de fosfato de cinc para reponer el Zn y PO_4 gastados en el recubrimiento;
- c). eventualmente un agente neutralizador como el NaOH con objeto de neutralizar el exceso de ácido o de poner el pH o mantenerlo constante a un valor óptimo primitivo.

145 Estas adiciones se agregan esencialmente de modo constante y preferentemente en un punto en que la disolución se agita violentamente para asegurar una mezcla rápida y completa, aunque preferentemente no demasiado cerca del punto de entrada de la bomba del agente oxidante (a) anterior) precipitará el hierro ferroso disuelto como fosfato férrico, que puede acumularse en la 150 bomba o en las tuberías o que puede depositarse sobre la superficie rociada que se ha de recubrir.

La adición del agente oxidante se ha descubierto que hace a la disolución del fosfato sobresaturado, el cual por sí mismo 155 es incapaz de producir ninguna capa de fosfato, altamente eficaz, de suerte que la disolución empezará inmediatamente a formar con

176278

31 DIC



160 rapidez una capa de fosfato. Una explicación posible de este notable hecho puede ser la de que el agente oxida las capas superficiales de las piezas de hierro y que estas capas de óxido de
165 hierro se atacan muchos más rápidamente por la disolución, cuya acidez es insuficiente para disolver el hierro, pero suficiente para disolver los óxidos del mismo hierro o para transformarlo en fosfato. De este modo la acidez de la disolución se reduce localmente más, de manera que se precipita fosfato insoluble de cinc
170 sobre la superficie de las piezas de trabajo, sobre las que se forma una capa finamente granulada y firmemente adherente de los fosfatos de cinc y de hierro. Otros agentes oxidantes adecuados que pueden substituirse por nitritos son los bromatos, yodatos y ciertos compuestos orgánicos, tales como el ácido pícrico y la quinona.

Las disoluciones a) y b) pueden agregarse conjunta o individualmente en el mismo punto, escogiendo las cantidades de modo que se mantengan esencialmente constantes los contenidos de iones Zn y NO_2 .

175 Esto no ofrece dificultad al químico encargado de la vigilancia, ya que se conocen métodos suficientes para determinar rápidamente estos valores electrolíticamente o por titulación o por otros métodos. Aun cuando el contenido de Zn puede variar en un grado considerable sin afectar apreciablemente la operación del
180 proceso o la calidad de la capa, se ha descubierto ser ordinariamente satisfactorio un contenido de 2 a 15 g de Zn por litro. La presencia de iones NO_2 asegura una marcha rápida de la reacción entre el metal de la superficie y la disolución, de lo cual se ha dado una explicación anteriormente. La cantidad de iones NO_2 debe
185 regularse cuidadosamente, ya que un exceso demasiado grande puede conducir a la formación de una película de óxido antes que a una película de fosfato, mientras que una cantidad demasiado pequeña no acelerará suficientemente la reacción y prolongará indebidamente el tiempo necesario para formar una capa satisfactoria. Se

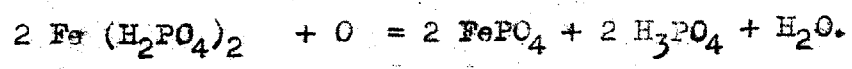
170278

31 DIC



190 ha descubierto que los límites superior e inferior de 0,12 g/ litro
 y unos 5 g/ litro no deben excederse. La presencia de cantidades
 excesivas de nitrito (o del agente oxidante equivalente) se notará
 inmediatamente ya que la pieza tratada presenta un color azulado a
 rojizo y la capa ya no es gris ni de granulación tan fina como de-
 195 bería ser. De igual modo todo exceso de nitrito no suficiente para
 producir un cambio bien claro de color puede hacer a la capa menos
 firmemente adherente y de propiedades anticorrosivas inferiores. Por
 consiguiente la naturaleza de la misma capa a los ojos de un opera-
 dor experimentado, habr-a de servir de guía muy segura para ajustar
 200 debidamente la cantidad conveniente de nitrito, supuesto que todos
 los otros factores se hayan ajustados debidamente.

Con relación a la adición c) (el agente neutralizador) debe obser-
 varse que según la opinión del inventor, sólo las disoluciones sobre-
 saturadas habrán de recubrir rápidamente. Como antes se ha explica-
 205 do, esto se cumple en el proceso del invento gracias a la adición
 de un agente oxidante adecuado como por ejemplo un nitrito. Es evi-
 dente que esta sobresaturación de la disolución en contacto con la
 superficie de la pieza de trabajo no tendrá lugar o será insuficien-
 te si la disolución es demasiado ácida y que habrá de tener lugar
 210 tanto más rápidamente cuanto menor sea la acidez. Ahora bien, la
 acidez de la disolución recubridora se afecta por diversos factores.
 Algo de ácido se consume para disolver algún hierro. Por otra parte
 se agrega ácido libre con la disolución de repuesto y se forma por
 la oxidación del hierro y por la hidrólisis del fosfato de cinc.
 215 la formación de ácido fosfórico libre por la oxidación del hierro
 ferroso en la disolución mediante el oxígeno del aire o de ciertos
 agentes oxidantes como el H₂O₂, puede entenderse fácilmente por la
 reacción:

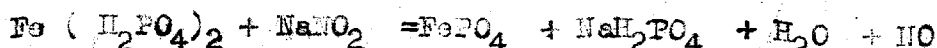


220 Contrariamente al aire y a otros agentes oxidantes, los nitritos y
 los equivalentes mencionados antes oxidan prontamente el fosfato
 ferroso en fosfato férrico sin que se forme ácido fosfórico libre,

176278 31 DIC



según se vé por la fórmula:



225

Por consiguiente los nitritos y equivalentes se prefieren como agentes oxidantes según el invento ya que prácticamente eliminan esta causa de aumento de acidez y sus efectos perturbadores. Como se ha dicho anteriormente, son agentes oxidantes equivalentes los bromatos, yodatos, ácido piérrico, quinonas etc.

230

Como los factores con tendencia a aumentar la acidez generalmente eliminan a los de tendencia contraria, la disolución recubridora en condiciones normales tenderá generalmente a aumentar su acidez. Pero si el trabajo se ejecuta con mucha rapidez, el consumo de ácido compensará completamente el aumento debido a las causas antes mencionadas.

235

La acidez, medida como es usual por el valor de pH, determina o corresponde en una disolución dada de fosfato y a una temperatura dada, al grado de sobresaturación y puede servir de índice para el mismo. se conocen suficientes medios para determinar el valor pH intermitente o continuamente y también para regular automáticamente la adición de una disolución neutralizadora, por ejemplo de NaOH, con objeto de mantener constante el valor a un grado predeterminado.

240

245

Como se ha dicho anteriormente pueden emplearse para producir la disolución recubridora fosfatos distintos al de cinc, por ejemplo los de Mn, Cd o Ca y, por ejemplo, puede emplearse la siguiente disolución:

<u>Fórmula 2.)</u>	Carbonato manganoso	565 gr. 3
	ácido fosfórico (al 75 %)	500 cm ³
	agua	500 cm ³

250

Esta disolución concentrada se diluye convenientemente se sobresatura y en la operación se controlan y mantienen exactamente constantes del mismo modo descrito antes para la disolución de fosfato de cinc, los contenidos Mn, Mo₂ y el valor pH.

El procedimiento del invento ofrece cierto número de ventajas bien manifiestas. Como no se aplica calor adicional a la di-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

10 =

176278



290 tan altamente sobresaturada que dé lugar a la producción de una capa floja no adherente, y caracterizado además por mantener el contenido de fosfato metálico recubridor, del agente oxidante y el grado de sobresaturación, esencialmente constantes.

295 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, en el que el agente oxidante se escoge de la clase que comprende nitritos, bromatos, yodatos, ácido pétrico y quinona.

300 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, en el que la cantidad de agentes oxidantes es suficiente para hacer que la disolución ataque y disuelva hierro de la superficie de las piezas tratadas, pero no tan alta que produzca una película de óxido, preferentemente una cantidad de, o correspondiente a 0,12-5 gramos de nitrito sódico por litro.

305 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, el cual consiste en la preparación de una disolución concentrada fría de fosfato para recubrimiento en frío, en diluir esta disolución con agua hasta un contenido de cinc de 2-10 gr. por litro, en agregar una cantidad suficiente de un compuesto capaz de elevar el pH de modo que haga que la disolución se encuentre sobresaturada por lo menos en 20 % con relación al fosfato metálico recubridor y que sea incapaz de atacar suficientemente el hierro de la pieza y de formar una capa de fosfato, y en agregar tanta cantidad de agente oxidante que haga que la disolución ataque y disuelva al hierro y forme rápidamente una capa de fosfato.

310

Esta Patente recae sobre "PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR DE FOSFATO EL HIERRO Y EL ACERO", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 31 de Diciembre de 1946