

186023

27120



221 86023

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

para solicitar una

**P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N**

por **VEINTE AÑOS** en

**E S P A Ñ A**

por : "Procedimiento para el revestimiento de los metales"

a favor de la

Sociedad llamada : **SOCIETE CONTINENTALE PARKER.**

-----  
entidad francesa, establecida en 40-42 rue Chance-Milly,  
**CLICHY (Sena), Francia.**

186023



22 NOV. 1948

El presente invento se refiere a un procedimiento destinado a la producción de revestimientos fosfatados en metales.

5 Se refiere muy particularmente a un procedimiento de producción de revestimientos formados principalmente de fosfato de hierro y que posee una combinación de propiedades desconocidas hasta la fecha.

10 Se conocen desde hace mucho tiempo algunos procedimientos para obtener revestimientos de fosfato ferroso en metales, como le muestra la patente Norteamericana N° 870.839, del 12 de Noviembre de 1907 a nombre de COSLETT. En esta se empleaba una solución hirviente de ácido fosfórico conteniendo en disolución cierta cantidad de hierro en la que se metían los objetos dejándoles en ella hasta formación del revestimiento. Se continuaba la operación hasta que cesaba la acción del 15 revestimiento, lo cual mostraba la cesación de la formación de burbujas y que necesitaba generalmente más de una hora. El revestimiento terminada pesaba aproximadamente 10,7 grs. por metro cuadrado de superficie tratada.

20 El procedimiento de COSLETT se perfeccionó más ade-



1944 186023

lante. Se encuentra que la presencia de otros metales, como el manganeso, en el baño, aumentaba un poco la resistencia a la corrosión.

5 Se encuentra que pequeñas cantidades de cobre aceleraban la acción de revestimiento y que la presencia de ciertos agentes oxidantes no solamente disminuía el tiempo necesario para la producción de un revestimiento sensiblemente continuo sino que también tan solo exigía para lograr esa continuidad del revestimiento un espesor de este último mucho  
10 más débil. Es lo que muestra la patente Norteamericana N° 1.911.726 expedida el 30 de Mayo de 1933 a nombre de TANNER y de LOESSEN. Los revestimientos conseguidos industrialmente con arreglo a dicha patente tenían un espesor que no pasa del sexto del que se conseguía conforme a la patente de COSLETT.

15 Todos estos procedimientos exigen soluciones de fosfatos que contengan dos átomos de hidrógeno ácido de metales cuyos fosfatos menos ácidos son insolubles en el agua. Todos estos productos químicos de revestimiento poseen ciertas propiedades comunes. Los fosfatos diácidos de estos metales son  
20 francamente ácidos y dan generalmente pH inferiores a 3 en la solución de revestimiento, según la fuerza de la solución y la temperatura. Todos dan revestimientos mejores y más rápidamente cuando la solución es fresca, pero la solución se hidroliza con el calentamiento y ello produce fosfatos menos  
25 ácidos que precipitan al estado de barro, dejando la solución más ácida que después de la disolución primitiva del fosfato diácido. La agitación, producida por ejemplo por pulverización, acelera la hidrólisis con producción inevitable de ácido fosfórico libre en la solución. No se puede neutralizar dicho  
30 ácido sin formación de nuevas cantidades de barros por la



hidrólisis que continúa y libera más ácido.

Si se limpia antes el metal por medio de soluciones fuertemente ácidas o alcalinas, el revestimiento de fosfato tiende a depositarse en forma de gruesos cristales, lo que le vuelve inutilizable para ciertas aplicaciones. Este inconveniente no se puede evitar sino es integrando al procedimiento estadios suplementarios.

De costumbre se calientan todas las soluciones comerciales de fosfato para lograr una reacción satisfactoria con el metal. Este calentamiento se realiza generalmente por medio de serpentines recorridos por vapor y metidos en la solución. El barro de que se ha hablado forma progresivamente una costra en los serpentines de tal suerte que la transferencia del calor se halla retrasada y que se debe quitar y limpiar con frecuencia los serpentines. El barro da nacimiento también a ciertas dificultades, principalmente en las instalaciones en las que la solución es pulverizada y reciclada, provocando la obturación de los conductos y tubes, lo que necesita gastos de conservación suplementarios.

El presente invento se propone suministrar un revestimiento de fosfato de hierro produciendo solamente una cantidad despreciable de barros.

Se propone formar en poco tiempo un revestimiento sumamente delgado equivalente como base de pintura a los revestimientos habituales más espesos de fosfato.

El invento tiene también por objeto un procedimiento de tratamiento que permite conservar automáticamente en la solución un  $pH$  más elevado, lo que evita la necesidad de un reglaje continuo.

Otros objetos de la misma resultarán de la descrip-

22N



186023

ción que sigue.

Sabido es que los fosfatos diácidos de los metales alcalinos incluso el amonio, no poseen ninguna capacidad de revestimiento directo debido a que sus fosfatos menos ácidos son todos ellos solubles en el agua. Cuando se hable más adelante de metales alcalinos, esta expresión comprenderá el amonio. Estos producen sin embargo una pequeña cantidad de ácido fosfórico libre en solución acuosa y éste ataca una superficie metálica y produce una pequeña cantidad de revestimiento que, como lo han demostrado muchas pruebas, sólo tiene poco efecto sobre la capacidad de la superficie para retener la pintura.

Dichos fosfatos particulares poseen sin embargo ciertas características muy ventajosas de las que se saca partido combinándolas con el presente invento. No forman barras. Poseen también en solución un pH que es sensiblemente más elevado que el dado por los fosfatos ácidos de cinc, de hierro, de manganeso por ejemplo. Este es importante a la vez desde el punto de vista económico y porque evita ciertas dificultades de fabricación. Hay mucho menos metal disuelto durante el tratamiento y la formación de orín en el metal revestido, provocado por el vapor durante la obturación de tubos, queda sensiblemente suprimida. Este fenómeno ha sido siempre causa de fastidios con las soluciones que obran con débiles pH.

Una escasa acidez es aparentemente muy eficaz para precipitar inmediatamente el hierro disuelto en forma de revestimiento, puesto que prácticamente no se encuentra hierro disuelto en la solución. Además el pH original del baño aumenta más bien algo al principio de la utilización en vez de



186023

bajar, como en el caso de soluciones de fosfatos de los metales de revestimiento, y como puede esperarse en ese caso en que se produce una acumulación de hierro.

5 El procedimiento conforme al invento se puede emplear conjuntamente con soluciones de limpieza anormalmente alcalinas o ácidas. Hay tendencia normalmente en tales condiciones a obtener un revestimiento "relumbrante", fenómeno provocado por la presencia de cristales que de costumbre no son gruesos. Dicho fenómeno se reduce al mínimo por medio  
10 del presente invento, siendo de granos finos los revestimientos obtenidos.

Según el invento, se ha descubierto que si se añade un agente oxidante a una solución de fosfato diácido de un metal alcalino, se forma un revestimiento más espeso, efecto  
15 exactamente opuesto al de agentes similares en los fosfatos de los metales de revestimiento, y se produce cierta modificación de la estructura física o química del revestimiento que aumenta grandemente su valor como base de pintura, a tal punto que equivale a los revestimientos mucho más pesados conseguidos por medio del procedimiento standard de fosfato empleado generalmente. Además, se consiguen dichos resultados  
20 mediante un peso de revestimiento que de costumbre no es débil. Este es muy importante para conservar el máximo de brillante en la pintura y también cuando se desea pintar una hoja revestida, y ponerla luego a la forma deseada. Los revestimientos  
25 más pesados, pesan por ejemplo más de 1,076 grs. por metro cuadrado de superficie tratada, y no convienen de ningún modo para algunas de esas operaciones de puesta en forma. La adherencia de ciertos tipos de pintura se ha mostrado superior  
30 a la lograda con revestimientos más pesados.

22 NOV



186023

Algunas investigaciones han demostrado que existen ciertos limites que se deben observar para conseguir del presente invento el máximo de beneficio. El pH de la solución empleada no debe ser sensiblemente más bajo que el logrado normalmente por medio del fosfato diácido de metal alcalino, es decir 4,2. Una acidez superior a la cantidad indicada conduce a resultados inferiores en lo que se refiere a la adherencia de la pintura. La concentración total del baño en atención a la vez al fosfato y al agente oxidante interviene en los resultados obtenidos finalmente. Las cantidades eficaces de los agentes oxidantes difieren con los agentes, pero para cada uno de ellos existe un mínimo requerido para provocar el cambio necesario de estructura del revestimiento y obtener los mejores resultados. Siendo así que si se emplea el clorato, se obtiene una mejora bastante brusca por una concentración de 0,5 % en  $\text{ClO}_3$ . Pueden emplearse cantidades que van hasta el 4 % por lo menos, con alguna mejora de los resultados, pero hay que emplear por lo menos 0,5 %.

El nitrito es más eficaz que el clorato, dado que sólo se necesita la décima parte para conseguir resultados equivalentes. El agua oxigenada es aun más eficaz y da excelentes resultados por una concentración de 0,005 %. Puede emplearse el bromato con buenos resultados, en concentraciones en  $\text{BrO}_3$  comprendidas entre 0,2 y 2 %. El sulfito es también eficaz. La concentración satisfactoria en  $\text{SO}_3$  es del orden de 0,2 a 0,5 %. El agente oxidante ha de ser aparentemente en tal especie y cantidad que tenga sobre la reacción del revestimiento una acción casi equivalente a la que se conseguiría por medio de 0,5 a 4 % de clorato.

El nitrato, que es uno de los agentes más empleados

22 NOV



186023

corrientemente en las operaciones de revestimiento por medio de fosfate con los fosfatos de los productos químicos de revestimiento, es sensiblemente sin efecto en el caso presente, probablemente en virtud de su pH elevado. El permanganato es también ineficaz.

Ciertos compuestos orgánicos solubles, particularmente los que contienen el grupo nitro, son muy eficaces. Siendo así que una concentración de 0,1 % aproximadamente en meta nitroben<sup>ceno</sup> sulfonato de sodio equivale a una concentración de 0,5 % en ClO<sub>3</sub>.

Parece que la característica de los agentes oxidantes apropiados, empleados en cantidad conveniente, es la de provocar un aumento del peso del revestimiento con relación a lo que se obtiene en condiciones idénticas, pero en ausencia de dichos agentes. Los agentes impropios o empleados en cantidades inadecuadas no producen ese resultado.

A pesar de esta distinción, no se deduce necesariamente que exista una relación directa entre la cantidad del revestimiento y la muy buena adherencia de la pintura. Se han conseguido resultados comparables, como lo indican algunos ensayos de aspersiones saladas, con revestimientos que van de 690 á 236 mgr. por metro cuadrado de superficie tratada. Este último valor es comparable al que se obtiene en ausencia de un agente oxidante cualquiera en ciertas condiciones. Sin embargo, la calidad del revestimiento producido por medio del presente invento es enteramente perfecta.

una modificación en la cantidad de fosfato disuelto en la solución provoca igualmente un cambio en el pH. Existe una concentración en sal que, para obtener los mejores resultados, no se debe sobrepasar, a menos que el baño no sea neu-



tralizado de manera que compense el aumento de acidez. Según el invento, se ha encontrado que es preciso un valor de pH que no sea inferior á 4,2 aproximadamente el que se obtiene por una concentración en fosfato monosódico de 14 grs. por litro y de 0,5 % en  $ClO_3$ . Se pueden emplear cantidades de fosfato superiores a ésta, pero parece ser que no hay ventaja en emplear concentraciones más fuertes y que hay aumento del consumo en vista de la mayor cantidad de productos químicos utilizados. El valor del pH es por lo general francamente superior á 4,2 en vista de la reacción con el metal y de la presencia de sales en el agua ordinaria, que reaccionan con el fosfato y disminuyen así un poco la acidez.

En una instalación industrial, se prepara una solución disolviendo 113 Kgs. de fosfato monosódico y una cantidad de clorato de sodio suficiente para dar una concentración de 0,5 % en  $ClO_3$ . Se calienta la solución á 71° C y los objetos de acero limpios por medio de una emulsión se les reviste por pulverización durante un minuto y medio, se aclaran en agua, luego por medio de una mezcla añadida caliente de ácido fosfórico y ácido crómico. Después de continuar la operación un momento, el pH de la solución alcanza un valor de 5,2.

Las numerosas obturaciones de tubos que provocan la exposición del metal revestido a los vapores calientes durante periodos prolongados no ocasionan en ningún caso la formación de una cantidad perjudicial de orín y con mucha frecuencia no se manifiesta ataque alguno, aun cuando el peso del revestimiento pase raramente de 645 mgr. por metro cuadrado de superficie tratada.

La cantidad de barro acumulada solo asciende á 0,5 gr. por metro cuadrado de superficie tratada. Los tratamien-



tos corrientes al fosfato pueden alcanzar diez veces esa cantidad. No es necesario en ningún momento limpiar los serpentines de calefacción o los conductos de pulverización.

5 El consumo en productos químicos llega a ser de 9,2 gr. por metro cuadrado de superficie tratada, es decir casi la mitad del conseguido en la mayoría de los revestimientos formados por medio de los productos químicos suministrados por los fosfatos disueltos de cinc, de manganeso, etc.

10 La enjuagadura ácida final contribuye a obtener mejor adherencia de la pintura, sobre todo si la cantidad de agente oxidante se aproxima al límite inferior eficaz, y previene las dificultades posibles debidas a la formación de ampollas que puede ser provocada por la retención de sales del agua dura por la superficie revestida. Si la cantidad de clo-  
15 rato incorporada a la solución llega al 4 %, la enjuagadura final por medio de ácido fosfórico y ácido crómico solo ocasiona poca diferencia en la adherencia de la pintura.

20 En vez de la mezcla de ácido fosfórico y crómico, se puede emplear una solución añadida de ácido crómico o de bicromatos distintos a los de los metales alcalinos.

25 Cuando el espacio disponible es reducido y que el coste de la instalación constituye un factor de primera importancia, es posible reducir el número de fases combinando las operaciones de limpieza y revestimiento. Se puede realizar ésto añadiendo agentes emulsionantes apropiados a la solución de fosfato. Gran parte del aceite y de la grasa quitada flota a la superficie y se puede retirar por medio de un rebose.

	Una combinación de :	<u>partes</u>
	Fosfato diácido de metal alcalino o de amonio ....	94 p.
30	Agente emulsificante .....	9 p.



186023

Agua ..... 7000 p.  
 ClO<sub>2</sub> ..... 2 %

siendo todos estos valores en peso, permite conseguir revestimientos satisfactorios.

5           Según el invento, se ha descubierto que en presencia de un agente emulsificante, es necesario aumentar la cantidad de agente oxidante con objeto de mantener la alta calidad del revestimiento destinado a fijar la pintura. En el caso del clorato, se necesita unas cuatro veces más, es decir  
 10       2 %, lo que no es necesario cuando la limpieza y el revestimiento se efectúan en fases separadas.

Se puede fabricar un producto para la preparación y regeneración de la solución mezclando debidas proporciones de fosfato y de agente oxidante. Dicho producto puede ser  
 15       suministrado en estado de combinación seca o de solución acuosa concentrada. La siguiente relación de fosfato y clorato permite mantener la cantidad de fosfato sensiblemente constante y la de clorato á 0,5 % aproximadamente :

Fosfato diácido de sodio o equivalente ..... 1,36 Kg.  
 20       Clorato de sodio ..... 0,53 Kg.

Se pueden mezclar otros fosfatos de metales alcalinos y agentes oxidantes compatibles. El fosfato de amonio y el clorato de sodio formarían una mezcla explosiva; son pues incompatibles en una mezcla seca, pero pueden ser empleados  
 25       juntos en solución.

Recapitulando, el presente invento utiliza los fosfatos diácidos de los metales alcalinos cuyo pH no es inferior á 4,2 aproximadamente ni superior á 6.

Se ha descubierto que ciertos agentes oxidantes, equivalentes á 0,5 al 4 % de clorato, añadidos a la solución, pro-  
 30



186023

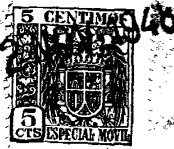
vocan una modificación de los revestimientos que no hubiérase podido prever en comparación de aquellos obtenidos con fosfato solo y que los hace ser excepcionalmente ventajosos como base para la aplicación de la pintura. Entre dichos agentes figuran el clorato, el nitrito, el bromato, el agua oxigenada, el sulfito y compuestos orgánicos nitrados. Se caracterizan todos ellos por su capacidad de aumentar el peso del revestimiento con relación al obtenido por medio del fosfato solo y también la de modificar su calidad, mientras que agentes oxidantes como el nitrato y el permanganato no gozan de esa facultad.

Aunque se han dado algunos ejemplos particulares de soluciones con el fin de ilustrar el invento, queda entendido que pueden introducirse algunas variantes sin salirse de la esfera del invento.

Pueden emplearse los fosfatos de los diferentes metales alcalinos y la parte básica del clorato u otro radical oxidante es indiferente puesto que no es susceptible de entorpecer la acción de revestimiento. Ningún peligro de esta clase existe cuando solo hay metales alcalinos en el agente oxidante.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar nuevamente que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en los Estados Unidos de América con fecha 22 de Noviembre de 1947 bajo el n° 787.621 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que



se solicita patente de invención, por veinte años en España :  
"Procemineto para el revestimiento de los metales" caracteri-  
zándose por lo siguiente.

5 1.- Procedimiento de producción de un revestimiento  
de fosfato en una superficie a base de hierro, caracterizado  
por el hecho de que se somete la superficie a la acción quími-  
ca de una solución acuosa de un fosfato de un metal alcalino  
de pH comprendido entre 4,2 y 6 y conteniendo un agente oxi-  
dante que ejerce sobre la reacción del revestimiento una acción  
10 sensiblemente equivalente a la de 0,5 al 4 % de  $\text{ClO}_3$ .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado por el hecho de que el mencionado agente oxidante es  
del grupo que comprende los sulfito, nitrito, clorato, bromato,  
agua oxigenada e un compuesto orgánico que contenga un  
15 grupo nitro-no-iónico y que ejerce en la reacción de revesti-  
miento una acción sensiblemente equivalente a la de 0,5 á 4 %  
de  $\text{ClO}_3$ .

3.- Procedimiento según 1 caracterizado por el hecho  
de que el agente oxidante consiste en 0,5 á 4 % de  $\text{ClO}_3$  .

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-  
racterizado por el hecho de que la solución acuosa de revesti-  
miento comprende un agente emulsificante.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-  
terizado por el hecho de que la mencionada solución contiene  
25 de 2 á 4 % de  $\text{ClO}_3$  en presencia de un agente emulsificante.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado por el hecho de que la solución contiene un fosfato  
de un metal alcalino y 0,5 á 4 % de  $\text{ClO}_3$  .

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado por el hecho de que la solución contiene un agente



1948

186023

emulsificante y 2 á 4 % de  $ClO_3$  .

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fosfato es un fosfato diácido de un metal alcalino y que el agente oxidante es en tal proporción que ejerce una acción oxidante casi equivalente a la de 3 partes de clorato de sodio y de ocho partes de fosfato monosódico.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fosfato es un fosfato diácido y que el agente oxidante es un clorato de un metal alcalino, siendo las proporciones aproximativas de fosfato y de clorato:

53 partes en peso de clorato

136 - - - de fosfato.

15 10.- "Procedimiento para el revestimiento de los metales" en substancia tal y como se ha descrito.

Madrid, 22 NOV. 1948

Alberto de Elizaburo

Pr. A. de