

- 9 ENE 1967



254293

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT ALTINGESBLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Frankfurt a.M., Alemania, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE METALES CON SOLUCIONES DE FOSFATACION".

Se sabe mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas mediante revestimientos de fosfato, que se aplican a partir de soluciones con los componentes principales ácido fosfórico y/o fosfatos no formadores de capa. Estas soluciones contienen aceleradores, como son usuales para soluciones de fosfatos formadores de capa; asimismo pueden estar presentes cantidades pequeñas de iones metálicos, que forman fosfatos difícilmente solubles.

5
10 Son fosfatos no formadores de capa de este tipo los fosfatos ácidos de los metales alcalinos, p.e. fosfatos sódico, potásico

254293

9 EN



o amónico. Las soluciones de estos fosfatos trabajan p.e. en una gama de pH de 2,9 a 4,2. Los procedimientos basados en estas soluciones, son usuales para el tratamiento de superficies de hierro y acero, cinc y otros metales, y han sido descritos entre otras, p.e. en la Patente británica Nº 517.049.

La ventaja del empleo de fosfatos no formadores de capa, frente a los conocidos fosfatos formadores de capa, que contienen metal pesado, estriba en que no se precipitan fosfatos insolubles debido a disociación durante el caldeo o a neutralización de los baños, tal como es el caso en soluciones equilibradas con fosfatos metálicos formadores de capa. El consumo de productos químicos, así como formación de incrustaciones sobre cuerpos caldeo y la obturación de toberas de rociado y similares, pueden reducirse a un mínimo en baños con fosfatos no formadores de capa.

Se ha demostrado, no obstante, que también en la fosfatación en baños que prácticamente no contienen adiciones de metales formadores de capa en solución, especialmente en el tratamiento de hierro en baños con agentes oxidantes en calidad de aceleradores, el metal a tratar, aunque en pequeñas cantidades, entra en solución debido a la acidez de las soluciones, y que en caso de sobresaturación, existe tendencia a la formación de lodos. En estos casos el lodo se deposita frecuentemente sobre el material a fosfatar, actuando de manera perturbadora durante el siguiente proceso de tratamiento, especialmente cuando se desea aplicar barnices o pinturas sobre las superficies.

Se ha descubierto ahora que, mediante la adición de determinados productos químicos aptos para la formación de complejos con el metal a tratar, se puede evitar la formación de lodos en el baño, bien sea de manera absoluta, o bien retardándola al me

254293



nos de tal modo que el lodo ya no se deposite directamente sobre las piezas metálicas, sino que se produzca en la fase líquida al cabo de algún tiempo, en forma de enturbiamiento, depositándose poco a poco en forma de cuerpo de fondo.

5 Las adiciones son especialmente ventajosas para las soluciones compuestas de fosfatos no formadores de capa, aceleradores no metálicos y, a lo sumo en cantidades pequeñas, metales formadores de capa, y que poseen un valor pH de 3 a 5, ya que la prevención de lodos de acuerdo con el invento repercute tan
10 to más fuertemente cuanto más bajo sea el valor pH. También para un valor pH más elevado son posibles y efectivas tales adiciones.

La adición de los productos químicos reductores o inhibidores de la formación de lodos, se agrega preferentemente solo
15 a los baños o soluciones de inyección, en el momento en que se produce un enturbiamiento de la solución. No obstante es también posible, especialmente cuando los productos químicos que sirven para la preparación o para el complemento, son empleados en forma sólida, agregar los productos químicos sólidos, inhibidores de la formación de lodos, ya a la sal de partida y/o
20 alternativamente a la sal de complemento y, siempre que la acidez en la disolución de la sal sea demasiado escasa o demasiado alta, regular correspondientemente el valor pH de la solución. Al mismo tiempo es posible, realizar la preparación inicial y
25 el complemento con la misma solución o alternativamente la misma sal, y regular entonces el valor pH mediante la adición de ácidos, especialmente ácido fosfórico, o de álcalis, p.e. sosa, o de un medio inhibidor de la formación de los lodos, de reacción alcalina.

30 Las soluciones poseen preferentemente un contenido de áci

- 3 -



do fosfórico o alternativamente de fosfato, de 3 a 30 g de P_2O_5 /l y como acelerador, p.e. clorato en una cantidad de 2 a 20 g de ClO_3 /l, y/o nitrato, preferentemente nitrato sódico, en cantidades de preferentemente 0,3 a 2,0 g de NO_3 /l. El valor pH de la solución se regula preferentemente con sosa o lejía sódica, de modo que el contenido de sodio sea de aproximadamente 2,5 a 20 g/l de Na_2O . A estas soluciones de fosfato, que contienen aceleradores, se agrega entonces la adición de acuerdo con el invento, p.e. 1 a 5 g de la sal sódica del ácido etilendiamintetra-acético. Cuando se emplean fosfatos más pobres en agua que el ortofosfato, se trabaja preferentemente con cantidades de 1 a 10 g del fosfato correspondiente, con lo cual el contenido de sodio de la solución es en total algo más elevado, es decir, preferentemente de entre 3 y 25 g/l.

Los baños, o en general las soluciones operantes, pueden prepararse también a partir de sales sólidas. A este respecto se emplea preferentemente una mezcla de

7 a 40 g de fosfato monosódico
2 a 15 g de pirofosfato sódico
0,4 a 3,0g de nitrato sódico
3 a 25 g de clorato sódico.

En el ajuste de las soluciones de estas sales, se introduce el contenido de ácido que haga falta para conseguir el valor pH deseado, preferentemente en forma de ácido fosfórico.

Mediante la adición de la sal sódica del ácido etilendiamintetra-acético u otros derivados de ácido carboxílico de estructura similar, a los baños de fosfatación por inmersión, en una cantidad que depende de la cantidad de metal que entra en solución durante la fosfatación, resulta posible impedir en absoluto la formación de lodo, incluso en un elevado número de pa



sadas. Las cantidades de las adiciones de acuerdo con el invento para evitar la formación de lodos en el baño, se desprenden del Ejemplo 1.

Ejemplo 1:

5 Una solución inicial con 142 g/l de P_2O_5 en forma de NaH_2PO_4 , 42 g/l de P_2O_5 en forma de H_3PO_4 , 118 g/l de ClO_3 en forma de $NaClO_3$ y 15 g/l en forma de $NaNO_3$, se diluyó con agua a una concentración de baño de 4 volúmenes%, y mediante sosa, se le dió un valor pH de 4,5. La solución se complementó con
10 solución inicial cada vez después de una pasada de aproximadamente 1 m² de chapa. A 40°C se cargaron durante 3 minutos piezas de chapa de acero por el procedimiento de inmersión y, de tiempo en tiempo, cada vez que se presentaba un enturbiamiento, se agregaron pequeñas cantidades de la sal sódica del ácido
15 etilendiamintetra-acético, hasta que el baño volvía a aclararse. En total se precisaron, por término medio, 6 g de adición por m² de superficie de metal cargada. Las muestras tratadas no presentaron depósitos de lodos, tales como las que se producen de otro modo en los mismos baños, sin la adición mencionada, y tenían un aspecto de color azul acero resplandeciente.
20

Para retardar la formación de lodos en los baños citados, son también apropiadas, de acuerdo con el invento, las adiciones de fosfatos acuosolubles, que contengan menor cantidad de agua en la molécula que los ortofosfatos, tales como p.e. los
25 pirofosfatos, metafosfatos y polifosfatos. Estos fosfatos, más pobres en agua, son igualmente apropiados para los procedimientos de aplicación a pistola o de inmersión, mientras que la sal sódica del ácido etilendiamintetra-acético, permite obtener resultados especialmente buenos en el procedimiento de inmersión.

30 Con objeto de mantener dentro de ciertos límites la hidro

- 5 -

954298

.9 E



lisis de los fosfatos más pobres en agua que el ortofosfato, o sea, su transformación en ortofosfatos, se eligen para temperaturas bajas, preferentemente los metafosfatos y polifosfatos, más inestables frente a la hidrólisis, y para temperaturas más altas, los pirofosfatos. Puede ser ventajoso tener en cuenta la hidrólisis más lenta de los fosfatos más pobres en agua, o alternativamente de los ácidos fosfóricos más pobres en agua, que se convierten en ortofosfatos o ácido ortofosfórico en soluciones acuosas, empleando de acuerdo con la temperatura de trabajo elegida en cada caso, al menos parcialmente, pirofosfatos y/o polifosfatos para el complemento de los baños de fosfatación. La concentración y la proporción de las materias apropiadas para cada caso particular, dependen de la temperatura, del valor pH, del tiempo de tratamiento y de la duración de servicio de los baños.

El empleo de pirofosfatos es especialmente ventajoso para soluciones de fosfatación aplicables mediante inyección o pistola, en concentraciones como se desprenden del Ejemplo 2.

Ejemplo 2:

La solución de partida citada en el Ejemplo 1 fué empleada para la preparación de una solución de fosfatación aplicable mediante inyección (4 vol.%) y a esta solución se le agregó pirofosfato neutro y ácido, eligiéndose su proporción cuantitativa, en cada caso, de modo que se ajustó un valor pH de 4,0, valor que se mantuvo durante el proceso de fosfatación. En el curso de una serie de 100 cargas, cada una de ellas de 0,04 m² de superficie de chapa por litro de volumen de baño, a 40°C y un tiempo de inyección de 1,5 minutos, se emplearon 1,0 g de P₂O₅/m², en forma de pirofosfato neutro y ácido en la proporción de 1 : 2. Las chapas tratadas tenían un aspecto azul ace-

254293

- 9 ENV



ro y no mostraron deposición de lodo alguna, tal como se presen-
ta cuando se emplean soluciones sin empleo de las adiciones de
acuerdo con el invento. En la solución del baño se habían forma-
do 0,8 g de lodo por m² de superficie de metal.

5 Los objetos a tratar en las soluciones de acuerdo con el
invento, se desengrasan y se decapan preferentemente con anteriori-
dad, de la manera conocida. Para el desengrasado sirve a este
particular, a la vez que un desengrasado alcalino o mediante di-
solventes, también un desengrasado mediante detergentes en emul-
10 sión. Si sobre la superficie metálica existen únicamente peque-
ñas cantidades de impurezas, p.e. de aceite o grasa, entonces
únicamente es preciso un desengrasado especial si el tratamien-
to de acuerdo con el invento se realiza por el procedimiento de
aplicación a pistola o por inyección, empleando fosfatos más no-
15 bres en agua que los ortofosfatos. El efecto de desengrasado de
las soluciones de acuerdo con el invento puede aumentarse median-
te la adición de materias tensoactivas, p.e. sulfonatos, o en
baños con un valor pH bajo, con materias no ionógenas tensoac-
tivas, p.e. compuestos orgánicos, que contengan en la molécula
20 grupos poliéter ligados a nitrógeno, alcoholes oxietilados, de
elevado peso molecular, especialmente alcoholes grasos.

Después del desengrasado, del decapado y del tratamiento
con las soluciones de acuerdo con el invento, se lava concien-
zadamente, preferentemente con agua.

25 Resulta ventajoso lavar ulteriormente los objetos trata-
dos de acuerdo con el invento, de la manera en sí conocida, con
una solución diluida de ácido crómico, ácido fosfórico o ácido
oxálico y/o sus sales o mezclas de estos ácidos y sales, con
objeto de mejorar la resistencia a la corrosión de las superfi-
30 cias, antes de que se sequen o se apliquen sobre ellas pinturas

- 7 -



954208

69 ENL 10

o barbaicos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 28 de Junio de 1931, bajo el núm. 4 10.154, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

INVENCIÓN

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

19.- Un procedimiento para el tratamiento de metales, especialmente hierro, cinc, aluminio y sus aleaciones, con soluciones de fosfatación, que contienen fosfatos metálicos no formadores de capa y aceleradores no metálicos, caracterizado por emplearse a la vez productos químicos capaces de formar complejos con el metal a tratar, especialmente la sal sódica del ácido etilendiamintetra-acético y otros derivados de ácido carboxílico de estructura similar y/o fosfatos más pobres en agua que el ortofosfato.

20.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los productos químicos capaces de formar complejos, se agregan a las soluciones operantes p.e. al dar comienzo el enturbiamiento de las soluciones.

21.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que los productos químicos capaces de formar complejos se agregan a los productos químicos de partida y/o a los productos químicos de complemento.

22.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por operarse con un valor pH entre 3 y 5.

254293



9 ENE 60

59.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que cuando se agregan fosfatos más pobres en agua que el ortofosfato, y especialmente en el procedimiento de aplicación a pistola o por inyección, la solución de fosfatación se hace cargo del desengrasado, dado el caso agregando para ello materias tensoactivas a la solución de fosfatación.

60.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que al tratamiento con la solución de fosfatación, y preferiblemente después de un lavado intermedio con agua, sigue un tratamiento ulterior con una solución diluida de ácido crómico, ácido fosfórico y/o sus sales, o mezcla de estos ácidos y/o sales.

70.- Procedimiento para el tratamiento de metales con soluciones de fosfatación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, - 9 ENE 1960

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

EPG. *[Signature]*