

333083



PATENTE DE INVENCION

=====

Dossier Nº 711/66

=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA  
COMPOSICION PARA TRATAR SUPERFICIES  
METALICAS".

---

*Solicitante:* SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad  
francesa, residente en: 40 & 42 Rue  
Chance Milly, 92 CLICHY, Francia.

---

La presente invención se relaciona con  
un procedimiento para la obtención de una nueva  
composición y para la limpieza y el recubrimiento  
de superficies metálicas y, más particularmente,  
5. con una composición y un procedimiento apropiado



para la limpieza de superficies de metales ferrosos y la formación de una capa de fosfato sobre dichas superficies.

- Desde hace mucho tiempo es práctica establecida en esta industria, tratar las superficies metálicas, con objeto de formar en las superficies un recubrimiento protector de fosfato. En numerosos casos, se utilizan recubrimientos de fosfato de cinc o recubrimientos mixtos de fosfato de cinc y de hierro, porque producen una capa de base para pintura resistente a la corrosión. El grado de protección contra la corrosión que tales recubrimientos de fosfato proporcionan, no siempre se exige. Esto ha demostrado ser particularmente exacto cuando se utiliza el metal tratado en aplicaciones en las que la resistencia a la niebla salina no es un factor importante. En tales casos, el precio suplementario del recubrimiento de fosfato de cinc o de fosfato de cinc y de hierro es, por regla general, difícil de justificar, a pesar de la obtención de una mejor protección contra la corrosión.

- Así, pues, se ha venido utilizando, por regla general, en numerosas aplicaciones, productos de revestimiento que dan en la superficie metálica un revestimiento de fosfato de hierro. Las superficies tratadas, son usualmente superficies de acero o de hierro y la composición de revestimiento, una solución acuosa de un fosfato de metal alcalino. Aun cuando la resistencia a la corrosión de los recubrimientos así obtenidos, no sea tan fuerte como la que



- se obtiene con un recubrimiento de fosfato de cinc, se consigue una economía utilizando estos recubrimientos a base de fosfato de metal alcalino, particularmente en los casos en que la corrosión por niebla salina no es un problema. Aun cuando se haya descubierto que revestimientos de este tipo sean completamente satisfactorios para el objeto perseguido, se ha tropezado a la vez con ciertas dificultades, tanto en lo que afecta a su aplicación, como en lo que se refiere a las propiedades del revestimiento producido.
- 5.
- 10.

- Uno de los problemas a resolver es el de la producción de un revestimiento exento de polvo. Las soluciones de revestimientos de este tipo exigen además, por regla general, un control relativamente muy estrecho de las condiciones operatorias del procedimiento y son útiles tan solo en una gama de pH relativamente estrecha. Los recubrimientos de este tipo obtenidos por los procedimientos de la técnica anterior, tienen por otra parte, un aspecto, por regla general, poco atrayente que perjudica a su venta en el comercio.
- 15.
- 20.

- El presente invento tiene, pues, por objeto, proporcionar una composición de limpieza perfeccionada que produce en las superficies metálicas recubrimientos de fosfato de hierro atrayentes a la vista y exentos de polvo.
- 25.

- Se refiere igualmente el invento a la obtención de una composición de recubrimiento mejorada, eficaz para limpiar las superficies metálicas, eliminando de la superficie metálica, durante la operación de
- 30.



recubrimiento, todo vestigio de suciedad, de grasa o de otras manchas ligeras.

5. El invento abarca igualmente el procedimiento perfeccionado que consiste en formar en las superficies metálicas un revestimiento de fosfato de hierro, siendo dicho procedimiento fácilmente regulable y pudiendo efectuarse en una gama de pH relativamente amplia.

10. Otros objetos y características del invento irán apareciendo para los expertos en la materia en la descripción que sigue.

15. Según los objetos anteriormente indicados, la presente invención comprende una composición concentrada de limpieza - revestimiento que encierra un fosfato de metal alcalino, un azúcar, unos iones fluoruro, unos iones molibdato, unos iones oxalato, unos iones férricos y un agente humectante de reducido poder espumoso. Cuando se trata hierro o acero, con ayuda de una solución acuosa formada partiendo del producto concentrado antedicho, se eliminan del metal, 20. el aceite, las grasas y otras impurezas superficiales ligeras parecidas y se forma un revestimiento de fosfato de hierro atrayente y exento de polvo.

25. Según un modo más particular de ejecución del presente invento, el producto concentrado de limpieza-revestimiento comprende un fosfato de metal alcalino elegido entre los fosfatos mono-, di- o tri- 30. alcalinos. El término "metal alcalino", tal como se utiliza en este caso se refiere al sodio, potasio, litio, cesio y rubidio. El metal alcalino preferido



es el sodio y por esta razón al mismo se refiere la descripción que sigue. El presente invento no se limita, sin embargo, al sodio, porque son igualmente útiles otros metales alcalinos, y se pueden emplear asimismo en la composición y en el procedimiento de la invención, los fosfatos de estos metales, así como los compuestos de sodio empleados solo o en mezclas.

5.

De preferencia, se utiliza en la composición, según el invento, a título de fosfato de metal alcalino, el fosfato monosódico. Este producto o los otros fosfatos de metal alcalino que pueden utilizarse, están convenientemente presentes en la composición a razón de por lo menos, un 50% en peso del producto concentrado.

10.

Por regla general, se utilizan cantidades de fosfato de metal alcalino comprendidas entre alrededor de 50 y 96% en peso de la composición concentrada, <sup>preferentemente</sup> cantidades comprendidas entre alrededor de 65 y 92% en peso de la composición concentrada.

15.

La parte de azúcar de la composición concentrada, según el invento, es convenientemente un disacárido, tal como la sacarosa. Ejemplos de disacáridos otros que la sacarosa que pueden utilizarse también, son la maltosa, la lactosa y productos análogos. Además se pueden utilizar igualmente, en ciertos casos, monosacáridos, tales como la glucosa, la mannososa, la fructosa y productos análogos. Las cualidades de azúcar disponibles habitualmente en el comercio son satisfactorias para la presente invención. El azúcar está por regla general presente en la composición, a razón de 1 a 10 % alrededor en peso de la composición

20.

25.

30.



concentrada y de preferencia entre 2 y 8% en peso.

- Los iones de fluoruro presentes en la composición de limpieza-revestimiento del presente invento se añaden, convenientemente, en forma de un fluoruro o de un bifluoruro hidrosoluble o dispersable en agua. Ejemplos de estos compuestos son el ácido fluorhídrico, los fluoruros o los bifluoruros de metales alcalinos, tales como el fluoruro y el bifluoruro de sodio, aun cuando otros fluoruros y bifluoruros hidrosolubles, tales como los de amonio y análogos pueden asimismo utilizarse. En numerosos casos, el fluoruro preferible para su inclusión, según el presente invento, ha demostrado ser el bifluoruro de sodio. Los iones fluoruros, calculados en bifluoruro de sodio están convenientemente presentes en la composición concentrada en cantidades comprendidas entre alrededor de 1 a 10% en peso y de preferencia alrededor de 2 y 8 por ciento en peso.
- Se añaden los iones molibdato a las composiciones, según el invento, de preferencia en forma de un molibdato hidrosoluble o dispersable en agua. Como ejemplos de los compuestos que pueden utilizarse son el ácido molibdico, los molibdatos de metales alcalinos, el molibdato de amonio y los productos análogos; en numerosos casos, se prefiere utilizar el molibdato de amonio. Los iones molibdato, calculados en molibdato de amonio están, por regla general, presentes en la composición concentrada en una cantidad comprendida entre alrededor de 0,1 y 5% en peso de la composición, y de preferencia entre 0,5 y 3% alrededor
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



en peso.

- Los iones oxalato se añaden convenientemente a la composición de limpieza-revestimiento, según la invención, en forma de ácido oxálico. Se pueden utilizar otros oxalatos hidrosolubles o dispersables en agua, tales como los oxalatos de amonio o los oxalatos de metales alcalinos. Los iones oxalato pueden además incorporarse en la composición en forma de oxalato férrico, que suministran así, con un solo compuesto iones oxalato e iones férricos. Los iones oxalato, calculados en ácido oxálico, se presentan convenientemente en la composición en una cantidad comprendida entre 0,5 y 10% alrededor en peso de la composición concentrada y de preferencia entre 1 y 5 % en peso de la composición.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como se ha indicado anteriormente, los iones férricos que constituyen una parte de la presente composición, pueden añadirse en forma de oxalato férrico. También se pueden utilizar otros compuestos de hierro férrico dispersables y/o solubles en agua. Como ejemplos de estos compuestos que pueden utilizarse, se citarán, el nitrato férrico, el cloruro férrico, el sulfato férrico, el hidróxido férrico y los productos análogos. Los iones férricos, calculados en oxalato férrico, están convenientemente presentes en la composición en una cantidad comprendida entre 0,1 y 3 % alrededor en peso de la composición concentrada y de preferencia entre alrededor de 0,2 y 2 % en peso.
- 20.
- 25.

- El agente humectante de reducido poder espumoso está convenientemente presente en la composición
- 30.



- concentrada de limpieza-revestimiento en una proporción comprendida entre alrededor de 1 y 12% en peso de la composición y de preferencia entre 2 y 9% alrededor. Pueden utilizarse diversos agentes humectantes del tipo de reducido poder espumoso que comprende los agentes humectantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, aun cuando es preferible utilizar los agentes humectantes no iónicos. Se pueden utilizar las formar biológicamente degradables de dichos agentes humectantes.
- 5.
- 10.
- Los agentes humectantes de reducido poder espumoso pueden ser de diversos tipos, tales como los ésteres, sulfatos grasos, los poliéteres alifáticos, los ésteres polioxietilenos de grasas y de aceites, tales como los aceites vegetales, los polifosfatos-ésteres orgánicos, las sales de aminas de los alcohol-aryl fosfatos, los ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, los éteres poliglicólicos de alcohol-fenoles, las amidas modificadas, los alcohol-aryl sulfonatos,
- 15.
- 20.
- los productos de condensación poliglicol amina, los poliéteres de alcohol-arilo, el tall-oil etoxilado, los éteres de polioxietileno, los alcoholpoli (óxido de etileno) alcoholes y los productos análogos, tales como los conocidos en este dominio. En estos productos,
- 25.
- 30.
- el grupo arilo es habitualmente el grupo fenilo o naf-tilo, el grupo alcoholilo contiene alrededor de 2 a 20 átomos de carbono y, cuando los productos son alcoxi-lados, contienen de 2 a 15 moles alrededor de óxido de alcoholeno, tal como el óxido de etileno o de propileno.



- Según el procedimiento, objeto de la presente invención, se prepara la solución para el tratamiento de superficies de hierro y de acero, disolviendo o dispersando en agua la composición concentrada, a fin de suministrar una solución de tratamiento que tenga la concentración deseada. Las concentraciones típicas que pueden utilizarse están comprendidas entre 120 g a 1.200 g alrededor de producto concentrado por 100 litros de solución de tratamiento y de preferencia entre 350 g y 950 g de producto concentrado por 100 litros de solución de tratamiento.
- 5.
  - 10.

- Después se pone en contacto la superficie de hierro o de acero a tratar, con esta solución acuosa, durante un período de tiempo suficiente para efectuar la limpieza de la superficie y la formación, sobre dicha superficie, del revestimiento de fosfato de hierro deseado. Se pulveriza convenientemente la solución de tratamiento sobre la superficie metálica, aun cuando pueden utilizarse otros métodos de contacto, tales como inmersión y procedimientos similares. Cuando se utilizan los métodos de aplicación por pulverización, las duraciones de contacto típicas están comprendidas entre 5 segundos y 5 minutos alrededor y de preferencia, entre 30 segundos y 2 minutos alrededor. Se ha comprobado que resulta ventajoso que la solución de tratamiento se halle a una temperatura elevada, preferentemente, a una temperatura superior a 55°C. La solución de tratamiento está de preferencia a una temperatura comprendida entre 60 y 75°C alrededor, aun cuando en ciertos casos, pueden emplearse temperaturas superiores, por
- 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



ejemplo a 95°C.

- En la ejecución del procedimiento, según el invento, las superficies de hierro o de acero a tratar se ponen en contacto con la solución acuosa y caliente de tratamiento como se ha expresado anteriormente. Para que las soluciones de tratamiento de la presente invención, eliminen de la superficie de metal a tratar el aceite, las grasas y las impurezas ligeras similares, no es por regla general necesaria una fase separada de limpieza antes de la aplicación de la solución de tratamiento. Sin embargo, cuando las superficies a tratar están cubiertas con una película de óxido, de partículas de materias carbonadas u otras materias similares difícilmente eliminables, se puede emplear una fase de limpieza previa ácida o alcalina. Por regla general, tal operación suplementaria de limpieza ha demostrado no ser necesaria. Después de haber puesto en contacto la superficie metálica con la presente solución de tratamiento, se aclara convenientemente con agua la superficie así revestida, de preferencia con agua caliente a una temperatura superior a 50°C alrededor. Se emplean usualmente duraciones de aclarado que oscilan de 10 segundos a 2 minutos y preferentemente de 30 segundos a 1 minuto aproximadamente. Después, si se desea, se puede aclarar de nuevo la superficie ya aclarada con agua, de preferencia en una solución diluída que contenga cromo hexavalente. Tal solución puede contener de 0,03 a 0,8% alrededor de cromo hexavalente, calculada en  $\text{CrO}_3$ , tal como una solución diluída de ácido crómico. Se pueden
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- utilizar asimismo, otras fuentes de cromo hexavalente, tales como los cromatos y los bicromatos de amonio o de metal alcalino, o los bicromatos de metales pesados, tales como Zn, Ca, Cr,  $Fe^{+3}$ , Mg y Al y productos similares. Esta solución de aclarado puede emplearse a la
5. temperatura ambiente o a una temperatura elevada, usualmente, se utilizan temperaturas superiores a  $55^{\circ}C$  alrededor y duraciones de aclarado que oscilan de 10 segundos hasta 2 minutos y de preferencia, respectivamente,
10. temperaturas comprendidas entre  $60$  y  $75^{\circ}C$  alrededor y períodos comprendidos entre 30 segundos y 1 minuto. Después de secado, ya sea a la temperatura ambiente, o ya sea a una temperatura suficientemente elevada para extraer la humedad de la superficie, por
15. ejemplo  $100 - 200^{\circ}C$ , se puede entonces recubrir la superficie así aclarada por un revestimiento de protección apropiado, tal como pintura o cualquier otro material análogo.

- El procedimiento, objeto del presente invento, proporciona un tratamiento sencillo y económico de
20. las superficies de acero o de hierro produciendo un revestimiento de fosfato de hierro uniforme y exento de polvo que tiene un color azul oscuro atrayente y que suministra una base excelente para la pintura o
25. cualquier otra materia de revestimiento de protección. Se ha descubierto que el revestimiento producido puede ir recubierto de un modo excelente por tan solo una fina película de la mayor parte de las pinturas. El procedimiento es, además, fácilmente regulable, de modo
30. que se producen revestimientos eficaces, operando en

una gama de pH más importante que la que ha sido posible hasta ahora con las soluciones de revestimiento de este tipo. Por otra parte, se puede utilizar una instalación de hierro negro o de acero dulce, reduciéndose al mínimo la formación de lodo.

5.

Los ejemplos siguientes ilustran el presente invento. Se sobrentiende que se dan a título indicativo y que no son en modo alguno limitativos. En estos ejemplos, salvo indicación en contrario, las partes y los porcentajes van expresados en peso. Además se evalúan las placas pintadas y revestidas, según una escala, que oscila de 0 a 10, indicando 0 el resultado más débil y 10 el mejor resultado.

10.

EJEMPLO 1 :

15.

Se prepara una composición concentrada que contiene los constituyentes siguientes en las cantidades que se citan:

	<u>Constituyentes.</u>	<u>Partes en peso.</u>
	Fosfato monosódico	80,5
20.	Azúcar del comercio (sacarosa)	5,0
	Bifluoruro de sodio	4,0
	Molibdato de amonio	1,0
	Acido oxálico	3,0
	Oxalato férrico	0,5
25.	Agente humectante de reducido poder espumoso (poliéter alifático formado por etoxilación de un oxialcohol)	6,0

25.

Se prepara una solución acuosa de tratamiento disolviendo el concentrado antedicho, en agua, con objeto de formar una solución que contenga 720 g. de

30.



- concentrado por 100 litros de solución de tratamiento. Se pulveriza esta solución a una temperatura de alrededor de 70°C, durante un minuto, en placas de acero laminadas en frío de 10,1 cm en 30,3 cm y sobre 0,6 mm de espesor, cubiertas con una fina capa de aceite.
5. Se aclaran después las placas durante 30 segundos en agua caliente, se las sumerge durante 30 segundos en una solución acuosa diluida de ácido crómico que contenga 0,1% en peso de  $Cr^{+6}$ , calculada en  $CrO_3$ , a alrededor de 20°C., después se le seca en un horno a alrededor de 190°C. El peso del revestimiento sobre las placas tratadas es del orden de 1,8 - 2,2 mg/dm<sup>2</sup> y el revestimiento está constituido por fosfato de hierro azul fuerte atrayente y exento de polvo. Después se
10. aplica sobre las placas revestidas de fosfato, pinturas a base de resinas epoxi y alquidos disponibles en el comercio y se someten estas placas al ensayo a 100% de humedad, a los ensayos con mandril cónico y al choque físico y al ensayo de adherencia con la lámina de cuchillo. Después de 168 horas de ensayo a 100% de humedad relativa, las placas se evalúan a 9-10; a los ensayos con mandril cónico, al choque a la vez convexo y cóncavo y al ensayo de adherencia a la lámina de cuchillo, se obtiene una evaluación igual a 10 para todas las placas y en todos los ensayos. A título comparativo se someten al ensayo de humedad unas placas de acero desnudas pintadas de manera similar, se evalúan a 6 - 9.

EJEMPLO 2 :

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1,



salvo que la solución de limpieza-revestimiento utilizada se prepara partiendo de un concentrado que tenga los constituyentes siguientes en las cantidades que se indican a continuación:

5.	<u>Constituyentes.</u>	<u>Partes en peso.</u>
	Fosfato monosódico	60
	Azúcar del comercio (sacarosa)	10
	Bifluoruro de amonio	8,3
	Molibdato de amonio	7,5
10.	Oxalato de sodio	7,5
	Oxalato férrico	0,7
	Agente humectante de reducido poder espumoso idéntico al del Ejemplo 1.	6,0

15. Las placas tratadas con esta solución de revestimiento, como en el Ejemplo 1, se recubren de una capa azul uniforme, exenta de polvo y que tiene un aspecto muy atrayente.

EJEMPLO 3 :

20. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando la composición del Ejemplo 1, salvo que en el concentrado se emplea nitrato férrico, en lugar de oxalato férrico: se obtienen resultados similares.

25. Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución descritos que no se han dado más que a título de ejemplos.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-



- teriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 5 de Noviembre de 1965, bajo el Nº 506.573, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de
10. Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION PARA TRATAR SUPERFICIES METALICAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de una composición para tratar superficies metálicas, caracterizado porque se forma una solución acuosa que comprende un fosfato de metal alcalino, de azúcar, de iones de fluoruro, de iones de molibdato, de iones de oxalato, de iones férricos y un agente humectante de reducido poder espumoso.
20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el fosfato de metal alcalino es un fosfato mono-alcalino.
25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el fosfato de metal alcalino está presente en la composición, a razón de alrededor de un 50 a un 96% en peso, el azúcar a razón de alrededor de 1 a 10% en peso, los iones de fluoruro, calculados en bifluoruro de sodio, a razón de alrededor
30. de 1 a 10% en peso, los iones molibdato calculados en



5. molidato de amonio a razón de alrededor de 0,1 a 5% en peso, los iones oxalato calculados en ácido oxálico a razón de alrededor de 0,5 a 10% en peso, los iones férricos calculados en oxalato férrico, a razón de alrededor de 0,1 a 3% en peso, y el agente humectante a razón de alrededor de 1 a 12% en peso.

10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el fosfato mono alcalino, es el fosfato monosódico, el azúcar es la sacarosa, los iones fluoruro se añaden en forma de bifluoruro de sodio, los iones de molidato en forma de molidato de amonio, los iones oxalato en forma de ácido oxálico y los iones férricos en forma de oxalato férrico.

15. 5ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la expresada composición se diluye en agua para formar la solución acuosa de tratamiento.

20. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque 100 litros de la solución acuosa de tratamiento contienen alrededor de 120 g a 1.200 g de la composición concentrada.

25. 7ª.- "Procedimiento para la obtención de una composición para tratar superficies metálicas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

5 NOV. 1966

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz