

335027

28 DI



PATENTE DE INVENCION

=====  
Dossier Nº 715/66  
=====

335,027

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICION  
PARA PREPARAR SOLUCIONES DE TRATAMIENTO DE  
SUPERFICIES METALICAS".

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

La presente invención se refiere a un  
procedimiento para obtener una composición útil para  
preparar soluciones de tratamiento de superficies  
metálicas, a fin de producir sobre dichas superficies  
5. unos recubrimientos de protección y/o de base para la



DIC. 1955

pintura. El invento se relaciona más especialmente con una composición concentrada perfeccionada para formar soluciones de tratamiento a base de fosfatos ácidos, o sea con el procedimiento para obtenerla.

5. Hasta ahora, las soluciones tratantes utilizadas en las superficies metálicas con objeto de producir sobre dichas superficies un recubrimiento de protección y/o de base para pintura, eran, por regla general, soluciones que contenían fosfatos ácidos.
10. Estas soluciones eran, usualmente, soluciones acuosas de fosfatos metálicos ácidos, tales como las soluciones de fosfatos ácidos de cinc, de manganeso o de hierro. Frecuentemente se ha descubierto que era conveniente incorporar en dichas soluciones, iones de níquel que actúen como aceleradores en la formación del recubrimiento deseado de fosfato metálico.
15. Para preparar la solución tratante, se forma por regla general, un concentrado de ácido fosfórico, una fuente o suministro de iones metálicos, tal como el óxido de cinc y el acelerador que contenga iones de níquel. Después se diluye este concentrado en agua para formar una solución de tratamiento que contenga los diversos constituyentes en las cantidades deseadas. Sin embargo, surgen dificultades cuando se trata de incorporar los iones níquel en la solución concentrada. Numerosos compuestos de níquel no se solubilizan fácilmente en estas soluciones de ácido fosfórico sobre todo, al parecer, debido al reducido poder disolvente del ácido fosfórico.
- 20.
- 25.
30. En numerosos casos, es pues, necesario añadir



- los iones de níquel a la solución concentrada en forma de sales más solubles, tales como el carbonato de níquel. Este producto es, a pesar de todo, una fuente de níquel relativamente costosa en comparación con otros productos, tales como el óxido de níquel. Además, cuando se mezcla el carbonato de níquel con el ácido fosfórico, la mezcla reaccional se pone en gran efervescencia y se produce una cantidad importante de espuma. Este hecho, limita mucho, naturalmente, la velocidad a la que se pueden mezclar los reactivos sin que sobresalgan de los recipientes de reacción. Este fenómeno de efervescencia y de formación de espuma es asimismo peligroso para la salud, porque el gas carbónico desprendido durante la reacción contiene importantes cantidades de ácido fosfórico que se presenta en forma de niebla o de pulverización. Por otra parte, el carbonato de níquel es un producto voluminoso que necesita un gran espacio para su almacenado, para tener siempre a la disposición la cantidad deseada.
5. Los ensayos efectuados para resolver los problemas indicados, utilizando el óxido de níquel ordinario disponible en el comercio, no han sido coronados por el éxito, debido a la solubilidad extremadamente limitada de dicho óxido de níquel en la solución concentrada de ácido fosfórico. En numerosos casos se ha descubierto que hasta con tiempos de mezcla de varios días o de una mayor duración, no es posible incorporar a la solución concentrada, las cantidades deseadas de aceleradores a base de níquel.
10. El presente invento, tiene pues, por objeto
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. suministrar una nueva composición concentrada ácida que contiene iones de níquel, utilizándose este concentrado para la preparación de soluciones de tratamiento destinadas a suministrar recubrimientos de protección y/o de base para la pintura, sobre superficies metálicas.

10. La invención tiene por objeto igualmente proporcionar una composición perfeccionada concentrada ácida que contenga níquel, de preparación fácil y rápida, utilizando una fuente de níquel más económica que la que se utiliza hasta el presente.

15. Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento perfeccionado de preparación de soluciones concentradas ácidas que contienen níquel, efectuándose dicho procedimiento fácil y económicamente sin que presente las dificultades de los procedimientos anteriores.

20. Otros objetos, ventajas y características de la invención irán apareciendo en el curso de la descripción que sigue.

25. Según los objetos antedichos, la invención se relaciona con una solución ácida que tiene un pH comprendido entre 0 y 4 aproximadamente y que contiene níquel en una cantidad comprendida entre 0,01 y 40 % en peso aproximadamente, incorporándose el níquel a la solución ácida en forma de óxido de níquel obtenido oxidando un compuesto de níquel a una temperatura que no excede prácticamente de 760°C aproximadamente.

30. La composición, según el presente invento, es más especialmente una solución acuosa de fosfato



- ácido que tiene un pH comprendido entre 0 y 4 aproximadamente y que contiene de 0,01 a 40 % en peso aproximadamente de níquel, a la que se incorpora el níquel en forma de óxido de níquel, obtenido oxidando un compuesto de níquel a una temperatura que no excede prácticamente de 760°C aproximadamente. Estas soluciones de fosfato ácido que contienen níquel son composiciones concentradas que pueden disolverse o dispersarse en agua para formar soluciones acuosas de
5. tratamiento de superficies de cinc y de superficies de metales ferrosos, con objeto de producir en dichas superficies recubrimientos de protección y/o de base para la pintura. Estas soluciones concentradas ácidas de fosfato que contienen níquel se caracterizan por
10. regla general, porque contienen suficiente cantidad de fosfato, suficientes iones de metal de recubrimiento, tales como el cinc, el manganeso o el hierro y suficientes iones de níquel aceleradores para dar la concentración deseada de dichos productos en la solución de tratamiento, cuando se mezcla el concentrado con agua para formar dicha solución. Estas soluciones concentradas contienen ordinariamente iones de metal de recubrimiento, como se ha indicado anteriormente, en cantidades comprendidas entre 0 y 40 % aproximadamente en peso de la composición concentrada, iones
15. fosfato en cantidades comprendidas entre 0,1 y 75% en peso aproximadamente de la composición concentrada e iones de níquel en cantidades comprendidas entre 0,1 y 40 % en peso aproximadamente de la composición concentrada. Los iones de metal de recubrimiento están,
- 20.
- 25.
- 30.



de preferencia, presentes en cantidades comprendidas entre 1 y 15% en peso aproximadamente, los iones fosfato en cantidades comprendidas entre 1 y 50% en peso aproximadamente y los iones níquel en cantidades comprendidas entre 0,5 y 15% en peso aproximadamente.

5.

Como se ha indicado anteriormente, las soluciones concentradas tienen un pH comprendido entre 0 y 4 y de preferencia, entre 0,5 y 3 aproximadamente.

10.

Las composiciones concentradas preferidas contienen de 6 a 30% aproximadamente en peso de iones fosfato de 1 a 5% aproximadamente en peso de iones de níquel y suficiente cantidad de iones de metal de recubrimiento, tales como el cinc, el manganeso o el hierro, para formar el fosfato diácido de los iones metálicos utilizados con los iones fosfato de la solución. En numerosos casos los iones de recubrimiento están presentes en estas composiciones preferidas, en cantidades comprendidas entre 1 y 5% en peso aproximadamente de la composición concentrada.

15.

20.

Se observará que todas las composiciones concentradas antedichas pueden contener también agua; estando presente el agua en estas composiciones en una cantidad suficiente para mantener en solución los constituyentes. En numerosos casos, el agua está presente

25.

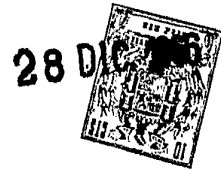
en la composición en una cantidad comprendida entre 5 y 70% aproximadamente en peso de la composición concentrada y normalmente entre 10 y 50% aproximadamente.

30.

Como se ha indicado anteriormente, estas composiciones concentradas, se utilizan disueltas o dispersadas en el agua, como soluciones de tratamiento



- para proporcionar recubrimientos protectores y/o de base para pintura de superficies metálicas, tales como superficies de metales ferrosos o de cinc. Las soluciones concentradas, tales como las que quedan descritas, se disuelven por regla general en agua para proporcionar soluciones activas que contengan iones fosfato en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5% en peso aproximadamente, iones níqueles en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1% en peso aproximadamente e iones de metal de recubrimiento, tales como el cinc, el manganeso o el hierro, en una cantidad suficiente para formar el fosfato diácido del metal con los iones fosfato de la solución. Estos metales están normalmente presentes en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1% en peso aproximadamente de la composición. En las soluciones de trabajo preferidas, los iones foafato están presentes en cantidades comprendidas entre 0,5 y 2,5% en peso aproximadamente, los iones níquel aceleradores entre 0,1 y 0,5% aproximadamente y los iones de metal de recubrimiento en una cantidad suficiente para formar el fosfato diácido con los iones fosfato y normalmente entre 0,1 y 0,5% en peso aproximadamente de la solución de revestimiento.
- Se observará que las composiciones concentradas, según el invento, así como las soluciones de tratamiento que provienen de ellas, pueden contener otros coadyuvantes además de los constituyentes anteriormente indicados. Como ejemplos de tales coadyuvantes, se citarán los iones fluoruro; los iones fluoruro complejo, tales como el ion fluoborato, el ion silico-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- fluoruro y sus similares; los iones nitrito; los iones nitratos; los iones sulfuro y sus similares. Estos coadyuvantes y los otros, tales como los que son muy conocidos en la técnica, son eficaces como agentes de oxidación y como aceleradores de recubrimiento y pueden estar presentes en la composición concentrada en cantidades comprendidas entre 0,01 y 10% aproximadamente en peso de la composición concentrada. Ejemplos de composiciones de fosfatos ácidos tipos en los que se pueden incorporar cantidades de iones níquel aceleradores, utilizando el óxido de níquel calentado a baja temperatura, según el invento, son los que se describen en las patentes de los Estados Unidos de América números 2.082.950, 2.121.574, 2.296.844, 2.591.479, 2.762.733, 2.813.812 y 2.835.617 y en las patentes francesas Nº 1.362.202 y 1.366.777.

- Como se ha mencionado anteriormente, se incorpora, según el procedimiento de la presente invención, los iones níquel aceleradores en la solución concentrada de fosfatos ácidos, en forma de óxido de níquel obtenido oxidando un compuesto de níquel a una temperatura que prácticamente no exceda de 760°C aproximadamente. Como se sabe, el óxido de níquel se prepara usualmente oxidando el níquel o un compuesto de níquel, tal como el polvo de níquel o el níquel-carbonilo a una temperatura relativamente elevada, ordinariamente entre 900 y 950°C aproximadamente. Sin embargo, investigaciones han demostrado que el óxido de níquel preparado de este modo, no puede incorporarse en las soluciones concentradas de fosfatos ácidos, principalmente



- en razón de su solubilidad extremadamente reducida en estas soluciones. Sin embargo, cuando se prepara el óxido de níquel por una oxidación a temperaturas que prácticamente no exceden de 760°C aproximadamente
5. y de preferencia entre 500 y 700°C aproximadamente, el óxido de níquel resultante posee una solubilidad muy mejorada en las soluciones de fosfatos ácidos.
- El óxido de níquel, obtenido por combustión a baja temperatura, utilizado en la composición y el
10. procedimiento, según el invento, puede prepararse de cualquier manera apropiada conocida en la técnica. Por ejemplo, se inflama en una atmósfera oxidante, a una temperatura de 500 - 760°C y durante un período de tiempo suficiente para producir el óxido de níquel
15. deseado, una cantidad de un producto que contenga níquel oxidable, tal como el polvo de níquel, níquel-carbonilo o un producto análogo, de preferencia en forma de partículas. El polvo de níquel se calienta por regla general en un horno eléctrico mientras que
20. se hace pasar un gas que contenga oxígeno, de preferencia aire, por encima y a través del polvo de níquel. La duración de la reacción para producir el óxido de níquel deseado está comprendida usualmente entre 1 a
25. 2 horas aproximadamente, aun cuando puedan utilizarse duraciones más cortas y más largas, según las temperaturas empleadas, la cantidad de compuesto de níquel tratado y la cantidad de aire utilizado.
- Para preparar las composiciones concentradas de fosfatos ácidos, según el invento, se añaden
30. de preferencia simultáneamente el óxido de níquel y



- la fuente de iones fosfato a los otros constituyentes del concentrado. Como ya se ha indicado anteriormente, estos otros coadyuvantes presentes en la solución concentrada, comprenden iones de metal de recubrimiento, tales como el cinc, el manganeso o el hierro; iones nitritos; iones nitrato; iones fluoruro e iones análogos. Se puede emplear cualquier compuesto apropiado soluble y/o dispersable en agua que contenga los iones de los coadyuvantes, para preparar las
5. composiciones concentradas de la invención, en la medida en que los compuestos utilizados no contienen otros iones perjudiciales, ya sea a la composición concentrada o ya sea a las superficies metálicas tratadas por las soluciones de tratamiento que proceden
10. de la composición concentrada. Como ejemplos de tales compuestos que pueden utilizarse se citarán: el óxido de cinc, el sulfato de hierro, el óxido de manganeso, el ácido fluorhídrico, el ácido nítrico, el nitrito de sodio, el nitrato de sodio, el ácido hidrofluorosilícico, el fluoroborato de sodio y similares. Se
15. mezcla la mezcla reaccional resultante durante un período suficiente para efectuar la solubilización prácticamente completa de todos los constituyentes en la solución. Este período de tiempo varía según la cantidad de productos utilizados aun cuando se utilizan
20. normalmente duraciones de mezcla comprendidas entre una media hora y 3 horas aproximadamente. Se observará que en la preparación de las soluciones concentradas de fosfatos ácidos, se forma, en realidad, el fosfato
25. de níquel haciendo reaccionar el óxido de níquel y el
- 30.



ácido fosfórico. Por esta razón es por lo que se prefiere añadir simultáneamente el óxido de níquel y el ácido fosfórico, con objeto de asegurar una mezcla rápida y completa de estos constituyentes.

5. Por tanto, esta manera de efectuar la mezcla, aun cuando preferible, no es esencial, porque se pueden obtener resultados igualmente satisfactorios mezclando estos constituyentes en otro orden.

10. Se observará que aun cuando se haya descrito sobre todo anteriormente la preparación de soluciones concentradas ácidas a base de fosfatos, el procedimiento objeto de la invención, puede utilizarse igualmente para obtener soluciones concentradas que contengan níquel con otros ácidos. Así, por ejemplo,
15. en lugar de utilizar el ácido fosfórico, se puede hacer reaccionar el óxido de níquel, obtenido por combustión a baja temperatura, con ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o sus similares para formar la sal de níquel correspondiente. Estas soluciones concentradas pueden utilizarse después como
20. una fuente apropiada de iones níquel solubles en diversos empleos comprendidas en ellas las soluciones de tratamiento de metales que no contengan fosfato y soluciones análogas.

25. Los ejemplos siguientes se dan a título ilustrativo y no son en modo alguno limitativos. Salvo indicación en contrario, las partes y los porcentajes están expresados en peso.

EJEMPLO 1 -

30. Se prepara una solución concentrada de



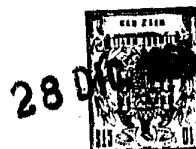
fosfatos ácidos mezclando los constituyentes siguientes en las cantidades indicadas:

- |    |                                   |            |
|----|-----------------------------------|------------|
|    | Agua                              | 321 litros |
|    | Oxido de cinc                     | 294 kg     |
| 5. | Acido nítrico (42 <sup>º</sup> B) | 317 kg     |
|    | Acido hidrof fluorosilícico       | 166 kg     |
|    | (solución acuosa a 30%)           |            |

- Se añaden después a esta solución 68 kg de un óxido de níquel obtenido por combustión a baja temperatura (75 - 77 % Ni), preparado oxidando polvo de níquel a una temperatura de 700<sup>º</sup>C aproximadamente, luego se añaden 907 kg de una solución acuosa de  $PO_4H_3$  a 75 %. Se agita después la mezcla resultante durante unas 2 horas aproximadamente y, al cabo de este lapso de tiempo, todo el óxido de cinc y el óxido de níquel se han disuelto completamente en la solución. Se añaden después a esta solución 662 litros de agua y 5,8 kg de ácido fluorhídrico en forma de una solución acuosa a 70%. La solución concentrada resultante tiene un pH de aproximadamente 2,0 y contiene 2,0% aproximadamente de níquel. Se observa que durante la formación de dicha composición concentrada, durante la mezcla de los constituyentes, no se forma efervescencia ni espuma en el recipiente reaccional. Además la disolución completa del óxido de níquel en la solución ácida se efectúa fácilmente.

EJEMPLO 2 -

- Se mezcla la solución concentrada del ejemplo 1 con agua, a razón de 22,6 kg de concentrado por 378 litros de agua. Se pulveriza esta solución durante



5. 60 segundos a una temperatura de 60°C en una superficie limpia de cinc. Se ve entonces que se ha formado en la superficie de cinc un recubrimiento de protección de fosfato que suministra una base excelente para pintura u otros recubrimientos de protección.

EJEMPLO 3 -

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, salvo que para preparar el concentrado, se utiliza en lugar del óxido de níquel obtenido por combustión a baja temperatura, un óxido de níquel obtenido oxidando polvo de níquel a una temperatura de 950°C aproximadamente. Después de haber añadido este óxido de níquel y el ácido fosfórico a los otros constituyentes, se comprueba que, hasta después de haber agitado la mezcla durante varios días, hay aun cantidades importantes de óxido de níquel no disueltas en la solución.

EJEMPLO 4 -

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, salvo que en lugar de óxido de níquel obtenido por combustión a baja temperatura, se utilizan 106 kg de carbonato de níquel. Se forma, cuando se añade el carbonato de níquel y el ácido fosfórico a los otros constituyentes de la solución, una efervescencia y una cantidad importante de espuma en el recipiente reaccional y se produce un desprendimiento importante de niebla ácida. Además debe hacerse observar que hay que tener muy en cuenta, regulando la velocidad de adición del ácido y del carbonato de níquel, impedir el desbordamiento del recipiente reaccional.



EJEMPLO 5 -

- Se mezcla la solución concentrada del ejemplo 1 con agua, a razón de 22,6 kg de concentrado por 378 litros de agua. Se añaden a esta solución, a 60°C,
5. 56,6 g de nitrito de sodio y se pulverizan durante 60 segundos la solución sobre superficies de cinc y de hierro limpias. En cada superficie se produce un recubrimiento de protección de fosfato que constituye una excelente base para pintura.
10. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, utilizando sulfato de hierro, óxido de manganeso y mezclas de óxido de manganeso y polvo de hierro en lugar de óxido de cinc, se obtienen resultados idénticos.
15. Los ejemplos anteriores demuestran que, cuando se utiliza el óxido de níquel obtenido por combustión a baja temperatura, como fuente de níquel, en las soluciones concentradas de fosfatos ácidos, el níquel se dispersa en él fácil y rápidamente sin formación alguna en el recipiente reaccional de efervescencia o de espuma. Se ha comprobado que, debido al reducido volumen del óxido de níquel obtenido por combustión a baja temperatura, en comparación con el del carbonato de níquel, es suficiente un espacio de almacenado netamente inferior para almacenar la cantidad deseada del compuesto de níquel que sirve para preparar las soluciones concentradas.
- 20.
- 25.
30. Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución descritos, que solo han sido dados a título de ejemplos.



- NOTA -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 29 de Diciembre de 1965, bajo el Nº 517.459, 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 Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICION PARA PREPARAR SOLUCIONES DE TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1ª.- Procedimiento para obtener una composición para preparar soluciones de tratamiento de superficies metálicas, caracterizado porque se elabora una solución ácida que tiene un pH de 0 a 4 aproximadamente y que contiene de 0,1 a 40% de níquel aproximadamente en peso, incorporándose éste a la solución ácida en forma de óxido de níquel, obtenido oxidando un compuesto de níquel a una temperatura que no excede prácticamente de 760°C aproximadamente.
- 20.
- 25.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución ácida es una solución de fosfatos ácidos que contiene de 0,1 a 75 % aproximadamente de iones fosfato y de 0,1 a 40% aproximadamente
- 30.



ximadamente de iones níquel sobre la base del peso total de la solución.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque contiene igualmente iones de metal de recubrimiento, otros que el níquel, en una cantidad suficiente para formar con los iones fosfato de la solución, el fosfato diácido del metal.

10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los iones de metal de recubrimiento son el cinc, el manganeso, el hierro o sus mezclas.

15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los iones fosfato representan de 6 a 30% aproximadamente en peso de la composición y los iones níquel de 1 a 5% aproximadamente.

6ª.-"Procedimiento para obtener una composición para preparar soluciones de tratamiento de superficies metálicas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

28 DIC 1936

SOCIETE CONTINENTALE PARKER;

J. GOMEZ AR. DE V. NICOLA  
per Firmador A. GARCIA BRAVO