

342739

27 JUL 1967
PATENTE DE INVENCION

=====
Dossier Nº 284/67
=====

342739

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACION DE REVESTIMIENTOS
DE FOSFATO SOBRE HIERRO Y ACERO".



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

El presente invento, se refiere a un procedimiento para la aplicación de revestimientos de fosfato sobre hierro y acero con ayuda de soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc que contienen oxidantes, ácido bórico y fluoruro.

5.

342739



- Para tratar químicamente la superficie del hierro y del acero, por ejemplo, para prepararla para la pintura, se aplica en gran medida la fosfatación con ayuda de soluciones de fosfato de cinc. Las capas de fosfato de cinc formadas por dicho procedimiento sobre la superficie del metal, aumentan notablemente la resistencia a la corrosión y mejoran la adherencia de las películas de pintura. En particular, para la pintura se han obtenido buenos resultados con capas delgadas de fosfato de cinc, porque estas últimas permiten obtener una gran adherencia, incluso si las piezas pintadas están sometidas a un esfuerzo de flexión.
5. Para obtener capas tan delgadas, es necesario introducir ciertas modificaciones en el baño de fosfatación. Por ejemplo, ya se sabe que añadiendo pequeñas cantidades de polifosfato a un baño de fosfato de cinc, que contenga nitrito como activante, se puede disminuir de un modo notable, el peso de la capa de fosfato aplicada (patentes alemanas Nº 1.062.082 y
10. Nº 1.062.083).
15. También se conoce disminuir el peso de la capa añadiendo grandes cantidades de calcio a baños de fosfato de cinc que contengan oxidantes (D.A.S. alemana nº 1.096.152).
20. Igualmente se conocen sistemas de fosfatación que contienen ácido bórico. Así, pues, según la D.A.S. alemana Nº 1.093.648, se prepara un agente de fosfatación sólido destinado a formar y, eventualmente, a completar las soluciones de fosfatación, que contiene
25. ácido bórico para solidificar el ácido fosfórico libre.
- 30.



342739

En la patente alemana nº 853.697, se descri-

be un procedimiento de realización de revestimientos sobre metales, especialmente sobre aluminio o aleaciones de aluminio, en el que se aplican soluciones acu-

5. sas calientes cuyos constituyentes esenciales son un monofosfato, un oxidante, un fluoroborato y un exceso de ácido bórico. El exceso de ácido bórico estabiliza el fluoruro y da revestimientos un poco más delgados y más duros que si se utiliza el fluoroborato para preparar la solución. Cuanto más ácido bórico haya, más delgado es el revestimiento formado.
- 10.

El procedimiento anteriormente descrito permite obtener una capa delgada de fosfato resistente a la corrosión y que asegura una buena adherencia de la pintura, obteniéndose, por regla general estas propiedades en sí mismas ventajosas, con detrimento de la uniformidad de la capa. Siendo así, por ejemplo, que los vestigios de enjugado, las señales de los dedos o los puntos de abrasión provocan la formación de una capa irregular. Por regla general, se forman sobre estas secciones unos revestimientos de color más claro que presentan una estructura cristalina diferente. Este fenómeno es perjudicial en la pintura con una sola capa, particularmente en la pintura por electrofóresis, en la medida donde la película de pintura depositada no es uniforme.

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha descubierto ahora que se evitan los in convenientes anteriormente indicados con el procedimiento según el invento. La invención tiene, pues, por objeto un procedimiento para la aplicación de revestimiento

342739



tos de fosfato sobre el hierro y el acero con ayuda de soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc que contengan oxidantes, ácido bórico y fluoruro, procedimiento que se caracteriza porque se ponen las superficies de hierro y de acero en contacto con soluciones que contienen fosfato de titanio dotado de una acción activante en razón de, por lo menos, 3 mg/l.

5.

Con preferencia, la proporción en P_2O_5 es de 2-12 g/l.

Otras ventajas y características del invento

10.

aparecerán en el curso de la descripción siguiente.

Las soluciones adecuadas para la práctica del procedimiento, según el invento, pueden contener como oxidantes, nitratos, cloratos, bromatos, nitritos, etc. Los resultados más ventajosos se obtienen utilizando

15.

como activadores nitratos-nitritos. Las soluciones se pueden aplicar por inmersión, por regado, y por pulverización y las ventajas del invento son netamente destacadas con el regado y más especialmente, con la pulverización.

20.

Para introducir ácido bórico en la solución del baño, se puede utilizar, por ejemplo, H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, $NaBO_2 \cdot 5 H_2O$ u otros compuestos de boro en la medida en que forman ácido bórico en la gama ácida del baño de fosfatación (pH 2,0-3,5 aproximadamente).

25.

Se puede añadir directamente al baño ácido bórico o los compuestos que forman ácido bórico en dicho baño, o bien se les puede disolver en primer lugar en el concentrado de fosfatación que sirve para preparar y subir el baño e introducirles por esta vía en el baño de fosfatación.

30.

Con preferencia, se eligen cantidades tales que el baño

342739



contiene constantemente por lo menos, 0,5 g/l de H_3BO_3 .

- Se denomina "fosfato de titanio dotado de una acción activante", un producto especial preparado por un procedimiento conocido en sí, por ejemplo, según la D.A.S. alemana nº 1.144.565 o la patente alemana nº 885.638 y que, aplicado en solución acuosa, se utiliza igualmente para el tratamiento previo de superficies metálicas antes de fosfatación. El fosfato de titanio dotado de una acción activante aumenta la velocidad de formación de la capa de fosfato. Además, se obtiene una acción de afinamiento de capa que excede la de los constituyentes individuales -ácido bórico, fluoruro y fosfato de titanio dotado de acción activante- independientemente de su concentración, de modo que se puede hablar de una acción sinérgica pronunciada de los dos constituyentes. El fosfato de titanio no se pone en solución en el baño de fosfatación más que en forma de una solución coloidal, y después de un reposo prolongado del baño, se deposita en forma de lodo. También es recomendable, durante el trabajo, efectuar una elevación frecuente del baño, tanto como sea posible en continuo, con fosfato de titanio dotado de una acción activante. Añadiendo agentes tensio-activos no iónicos al baño de fosfatación, según el invento, se puede comunicar a la solución una acción desengrasante y detergente, particularmente cuando dicha solución se aplica por pulverización. Con preferencia, se adopta una proporción de agente tensio-activo comprendida entre 0,050 y 1 g/l. Los agentes tensio-activos que han
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

- 6 -
342739



5. dado resultados particularmente buenos son los alcohilfenoles oxietilados y alcoholes grasos de cadena recta de los cuales se distinguen, por una reducida formación de espuma, los productos cuya cadena óxido de etileno lleva un grupo OH terminal eterificado.

10. Los baños de fosfatación que contienen agentes tensio-activos presentan una acción desengrasante y detergente, así como una acción de fosfatación, y se les puede utilizar en particular en instalaciones que tienen un pequeño número de zonas. En la primera zona se efectúa el desengrasado y la fosfatación, en la segunda zona se aclara con agua y en la tercera, se trata con una solución acuosa ácida, en particular, una solución que contiene Cr(VI) y/o Cr(III). Teniendo en cuenta que los revestimientos obtenidos por el procedimiento, según la invención, comunican una gran protección contra la corrosión, particularmente en asociación con capas de pintura, se puede, por regla general, omitir el último aclarado pasivante sin que la protección contra la corrosión disminuya por ello, con la diferencia de la fosfatación tradicional efectuada con soluciones de fosfato de cinc desprovistas de los aditivos, según el invento. Esto constituye otra ventaja de la invención.

25. Se ha observado que los baños que contienen agentes tensio-activos aprisionan en el lodo fosfatado la casi totalidad de la grasa desprendida de las piezas, de modo que las cubas y paredes de la zona de fosfatación permanecen prácticamente exentas de depósitos grasientos. Por consiguiente, no es preciso tomar nin-
- 30.

342739



- guna medida suplementaria de limpieza para efectuar el desengrasado y la fosfatación en la misma zona. El lodo fosfatado grasiento puede eliminarse fácilmente del baño, por ejemplo, por medio de filtros de banda.
5. Otra ventaja del desengrasado y de la fosfatación combinados es la de que los registros de calentamiento, las paredes de cubas y de túneles, así como los pulverizadores del baño de fosfatación presentan muchas menos incrustaciones que si el desengrase se efectuara previamente. Según que las piezas sean más o menos grasientas, se adopta para la fosfatación con desengrase simultáneo, un tiempo de acción de aproximadamente de uno a cuatro minutos, siendo por lo general preferibles, tiempos más largos. Con la diferencia
10. del procedimiento usual con desengrase separado, la combinación del desengrase y de la fosfatación en un solo baño no produce ningún riesgo de pasivación previo de las piezas. Esta pasivación resulta de que cuando las piezas limpias, entran en la zona de fosfatación y pulverizan en ella una solución de fosfatación que reacciona sobre la superficie metálica formando capas delgadas blandas, lo cual tiene por objeto impedir o por lo menos obstaculizar la constitución de capas uniformemente cobertoras de fosfato de cinc en estado
15. de fosfatación.
- 20.
- 25.

Las capas de fosfato de cinc obtenidas por el procedimiento, según el invento, tienen un peso de 1 a 2 g/m² aproximadamente y se distinguen por una estructura cristalina muy fina y uniforme. Son muy convenientes como capa primaria para las pinturas más

30.



diversas. Se obtienen resultados particularmente buenos en el caso de las pinturas de una sola capa y de pinturas depositadas por electrofóresis.

5. Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento, según la invención.

EJEMPLO 1 -

Se prepara una solución inicial que contiene:

10. 3,15 g/l de cinc
6,75 g/l de P_2O_5
2,55 g/l de NO_3 y
0,15 g/l de $NaNO_2$.

15. Se modifica la solución inicial por los aditivos indicados en la columna 2 del cuadro que viene a continuación y se establece, por medio de lejía de sosa, la relación entre P_2O_5 libre y P_2O_5 total que se indica en la columna 3. En la columna 1, las soluciones de tratamiento obtenidas se indican por las letras a a k. Como fosfato de titanio dotado de una acción activante, se utiliza una mezcla que comprende
20. 90% de Na_2HPO_4 y 10% de fosfato de titanio.

25. Después de haber desengrasado en un aparato de pulverización alcalina, chapas de acero que presentaban del modo usual señales de dedos, vestigios de abrasión, etc., se les aclaró con agua y se les trató durante treinta minutos por pulverización, con las soluciones a a k, a $60^{\circ}C$. La columna 4 del cuadro indica el peso de las capas obtenidas, en g/m^2 , así como la uniformidad de la capa.

342739

CUADRO.



Solu ción	Aditivo	P ₂ O ₅ libre/ P ₂ O ₅ total	Peso de la capa g/m ²	Unifor- midad de la capa
a	-	0,12	2,2 - 2,4	mala
b	4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	0,12	1,3 - 1,5	"
c	-	0,08	2,6 - 2,8	"
d	4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	0,08	2,4 - 2,6	"
e	0,2 g/l fosfato de titanio activante	0,12	2,2 - 2,3	mediana
f	0,6 g/l NaBF ₄	0,12	2,0 - 2,2	mala
g	0,6 g/l NaBF ₄	0,08	2,3 - 2,5	"
h	0,6 g/l NaBF ₄ + 4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	0,08	1,3	"
i	0,6 g/l NaBF ₄ + 4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	0,12	1,3	"
j	0,6 g/l NaBF ₄ + 4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O + 0,2 g/l fosfato de titanio activante	0,08	1,3	buena
k	0,6 g/l NaBF ₄ + 4 g/l Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O + 0,2 g/l fosfato de titanio activante	0,12	1,3	"

342739



EJEMPLO 2 -

Se aplica sobre unas chapas procedentes de los ejemplos 1a a 1k, una pintura electroforética y una pintura de acrilato de una sola capa y se las somete al ensayo de flexión sobre mandril cónico y al ensayo de la niebla salina, según la norma ASTM B 117-54 T.

5.

10.

15.

La adherencia de la pintura sobre las chapas de los ejemplos 1a, 1c, 1d, 1e, 1f y 1g es reducida. Para un diámetro de mandril comprendido entre 10 y 30 mm, la pintura ya se desprende. Al cabo de cuarenta y ocho horas de ensayo con la niebla salina, la pintura depositada por electrofóresis se ha desprendido sobre 2 a 3 mm partiendo del rayado. Cuando se trate de pintura de resina acrílica, después de noventa y seis horas de ensayo con la niebla salina, se observa un ataque subyacente de 1 a 1,5 mm.

20.

La adherencia de la pintura y la resistencia a la corrosión son satisfactorias para los ejemplos 1b, 1h y 1i, pero la superficie de la pintura es irregular a consecuencia de una formación no uniforme de la capa de fosfato.

25.

Las chapas tratadas, según la invención, ejemplos 1j y 1k son perfectas para la adherencia de la pintura y la resistencia a la corrosión y presentan además, una capa de pintura absolutamente uniforme.

Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución descritos que solo han sido elegidos a título de ejemplos.

342739
- N O T A -



- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 12 de julio de 1966, bajo el número M 70 198 Vib/48a¹, 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 LA APLICACION DE REVESTIMIENTOS DE FOSFATO SOBRE HIERRO Y ACERO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la aplicación de revestimientos de fosfato sobre hierro y acero, con ayuda de soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc
10. que contienen oxidantes, ácido bórico y fluoruro, caracterizado porque se ponen las superficies de hierro y de acero en contacto con soluciones que contienen fosfato de titanio dotado de una acción activante, a razón de por lo menos 3 mg/l.
15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se ponen las superficies de hierro y de acero en contacto con soluciones que tienen una proporción total de P₂O₅ de 2 a 12 g/l.
20. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se ponen las super-
25. 30.

342739



ficies de hierro y de acero en contacto con soluciones que contienen un agente tensio-activo no iónico, con preferencia de 0,05 a 1 g/l.

5. 4ª.- "Procedimiento para la aplicación de revestimientos de fosfato sobre hierro y acero"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

07 JUL 1957

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

J. GOMEZ ABEJO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz