

Span 3356



351,450

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CAPAS DE FOSFATO DE  
ZINC DURAS Y DENSAS", a favor de la firma alemana  
GERHARD COLLARDIN GmbH., residente en 5000 Köln-Ehren  
feld (Alemania), Widdersdorfer Strasse, 215.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para  
producir capas duras y densas de fosfato de zinc, de me-  
nos de 1 micra y preferentemente menos de 0,8 micras de  
espesor, sobre hierro, acero, zinc y sus aleaciones, por  
5. medio de soluciones de fosfato de zinc provistas de ni-  
trato.

**POOR  
QUALITY**



- Como se sabe, por medio de soluciones que contienen nitrato y fosfato de zinc se aplican sobre el hierro, el acero y el zinc recubrimientos de fosfato con el fin de mejorar la protección anticorrosiva y la adherencia para el barniz y facilitar la deformación en frío.
5. Estas capas de fosfato tienen por lo general de 3 a 15 micras de espesor y sólo en casos especiales, por ejemplo cuando se añaden fosfatos polímeros, menos de 3 a 1,5 micras aproximadamente de espesor. Estas capas de
10. fosfato de zinc deparan muy buena protección anticorrosiva, pero la adherencia para el barniz, sobre todo cuando se procede a operaciones ulteriores de deformación, no es tan buena como con las capas de fosfato de hierro, más delgadas, aplicadas por medio de las soluciones de
15. fosfatación llamadas "no formadoras de capa" y no satisface todas las exigencias de la práctica. Sin embargo, las capas delgadas de fosfato de hierro con 0,1 a 1 micra de espesor proporcionan menor protección anticorrosiva que las capas de fosfato de zinc.
20. Para el tratamiento anticorrosivo se han descrito soluciones de fosfatación que contienen un complemento de ácido glicerofosfórico, complemento que debería reducir el tiempo de tratamiento y disminuir la formación de cieno en el baño.
25. Se conoce además desde hace tiempo la adición de humectantes a las soluciones de fosfatación de zinc para lograr al mismo tiempo la limpieza y la fosfatación.



Pero con estos procedimientos se obtienen espas de fosfato del espesor corriente.

5. El invento se habia impuesto la misión de crear un procedimiento para producir sobre hierro, acero y zinc capaz de fosfato de zinc duras y densas, con un espesor de menos de 1 micra.

10. Este problema se resuelve, conforme al invento, tratando las superficies metálicas por el procedimiento de rociado, durante 0,5 a 10 minutos y a temperaturas entre 35 y 90° C, con soluciones que además de iones de zinc, de fosfato y de nitrato contienen 0,005 a 0,05 % de  $\text{NO}_2^-$ , 0,01 a 0,2 % de glicerofosfato y 0,002 a 0,075 % de humectantes no ionógenos y que representan una relación ácida acidez total : ácido libre de 8 a 12

15. y pasivizándolas eventualmente con ácido crómico y/o ácido fosfórico o respectivamente cromatos ácidos y/o fosfatos ácidos.

20. Las soluciones utilizables según el invento contienen iones de zinc, de fosfato y de nitrato en las relaciones y concentraciones usuales y conocidas. Estas concentraciones y relaciones están ajustadas de modo que las soluciones tengan una relación ácida ácido total (en puntos) : ácido libre (en puntos) de 8 a 12. Se entiende aquí por puntos de acidez total el número de

25. cc de  $\text{NaOH}$  n/10 que se necesita para la titulación de 10 cc de solución del baño, tomando la fenolftaleína como indicador; y por puntos de ácido libre, el número de



- cc de NaOH n/10 que se necesita para la titulación de 10 cc de solución del baño, tomando el amaranjado de metilo como indicador. Cuando la relación ácida desciende a menos de 8, no se produce ya ninguna formación cerrada de capa; cuando se pasa a más de 8, se obtienen las capas ordinarias espesas y blandas. La concentración de la solución de tratamiento se elige por lo general de modo que el número puntual de la acidez total se halla entre 5 y 30 puntos.
- 5.
10. La adición de nitrito, glicerofosfato y humectantes no ionógenos debe hallarse dentro de los límites estrictos que se han indicado. Con la designación de glicerofosfato se entiende aquí el ácido gliceromonofosfórico y sus sales solubles en agua, de las cuales se emplean principalmente las alcalinas y las amónicas. De preferencia, el complemento de nitrito se halla entre 0,01 y 0,03 %. Si se rebasan estos límites por arriba o por abajo, no se logra ya ninguna formación perfecta de la capa o bien las capas resultan más gruesas, más blandas y menos densas. La densidad específica de las capas producidas según este invento se halla por encima de 2 y de preferencia alrededor de 3 (peso de la capa/volumen de la capa).
- 15.
- 20.
25. En calidad de humectantes no ionógenos, se emplean preferentemente productos de adición del óxido de etileno a alcoholes grasos, alquilfenoles y polipropilenglicoles. Los humectantes anionactivos son inadecuados



para el procedimiento de este invento.

5. Para el tratamiento del zinc y principalmen -  
te de las aleaciones de zinc, se ha demostrado ventajo-  
sa la adición de 0,01 a 0,25 % de fluoruros complejos,  
como por ejemplo ácido borofluorhídrico o fluorosilícico  
o respectivamente sus sales. En cambio, no es convenien-  
te el empleo de fluoruros sencillos o de ácido fluorhí -  
drico.

10. El procedimiento de este invento se realiza  
por rociado. La presión de rociado debe ser por lo gene-  
ral de 0,5 a 2 atmósferas. La temperatura de empleo se  
halla entre 35° y 90° C y el tiempo de tratamiento impor-  
ta de 0,5 a 10 minutos. Particularmente ventajosos se  
15. han demostrado los tiempos de tratamiento entre 1 y 5 mi-  
nutos, en tanto que los tiempos de tratamiento más pro-  
longados dan capas más duras. La prolongación del tiempo  
de rociado más allá de 5 minutos no reporta por lo gene-  
ral mayores ventajas.

20. La limpieza de las superficies tratadas o el  
desengrase previo acostumbrado no son necesarios y por  
lo general repercuten incluso desfavorablemente sobre  
la formación de capa. Para superficies muy intensamente  
engrasadas es a veces ventajoso proceder a un desengra-  
se previo con la solución de tratamiento según este in-  
25. vento, con el fin de no impurificar demasiado el baño  
de tratamiento. Aquí se ha demostrado conveniente em-  
plear para este desengrase previo la solución de trata-



miento en la misma concentración, o en una concentración sólo un poco menor, que para la fosfatación propiamente dicha. Cuando se procede al desengrase previo con la solución de tratamiento, puede abreviarse el tiempo de tratamiento durante la fosfatación.

5.

Las capas producidas pueden pasivizarse finalmente de la manera ordinaria con soluciones diluidas de ácido crómico y/o ácido fosfórico o respectivamente soluciones de cromatos ácidos y/o fosfatos ácidos.

10.

Con el procedimiento de este invento se producen capas de fosfato de zinc de menos de 1 micra y principalmente de menos de 0,8 micras, las cuales confieren a las superficies metálicas una protección anticorrosiva muy buena y excelente adherencia para el barniz, aún con operaciones ulteriores de deformación. Las

15.

capas son también aptas para toda clase de deformación en frío y para el aislamiento eléctrico. Mediante el procedimiento de este invento se simplifica todo el tratamiento previo de las superficies metálicas, porque

20.

sobran las zonas de limpieza y de enjuague.

Las capas producidas según este invento se han acreditado particularmente como tratamiento previo antes del barnizado electroforético.



EJEMPLO 1.-

Unas chapas de acero laminadas en frío, grasas, se trataron en una instalación rociadora con una solución al 3% en peso de un concentrado de la composición siguiente :

- 5.
- 10 % de ZnO
  - 32 % de  $H_3PO_4$  al 75 %
  - 10 % de  $HNO_3$  al 62 %
  - 1,5 % de  $Na_2$ -glicerofosfato . 5,5  $H_2O$  al 50 %
10. 0,17 % de aducto de alquifenol-óxido de etileno-óxido de propileno
- el resto agua,

15. a temperatura de 65 a 70° C, durante 3 minutos y con una presión de rociado de 0,8 atmósferas. La solución de tratamiento tenía 13,9 puntos de acidez total y la relación ácida acidez total: ácido libre se ajustó a 10. A tenor de la carga de paso se agregó de manera continua nitrito sódico de modo que la concentración de  $NO_2^-$  en la solución fuera de 0,015 %. La capa de fosfato tuvo un espesor de 0,5 micras y un peso de 1,5  $g/m^2$  y resultó muy
20. dura y uniforme. La regeneración del baño fosfatante se efectuó con el concentrado indicado antes.

25. Consecutivamente a la fosfatación, se enjuagó, se pasivizó con solución de ácido crómico-ácido fosfórico muy diluída, se enjuagó con agua completamente desalada y se barnizó electroforéticamente.



La adherencia del barniz y la resistencia a la corrosión resultaron excelentes, como se desprende de la comparación con las soluciones fosfatantes que siguen :

Las chapas de comparación desengrasadas se trataron de

5. la misma manera que se ha indicado antes, con las soluciones siguientes :

A 10 % de ZnO  
32 % de  $H_3PO_4$  al 75%  
10 % de  $HNO_3$  al 62%

10. el resto agua.

La concentración inicial fué de 3 % en peso.

La relación ácida se ajustó a 10. A tenor de la carga de paso, se agregó continuamente nitrito sódico de modo que la concentración del  $NO_2^-$  en la solución de tratamiento

15. to fuera de 0,015 %.

B 10 % de ZnO  
32 % de  $H_3PO_4$  al 75 %  
10 % de  $HNO_3$  al 62 %  
1,5 % de  $Na_2$ -glicerofosfato. 5,5  $H_2O$  al 50 %

20. el resto agua.

La concentración de empleo fué de 3 % en peso y la relación ácida se ajustó a 10. A tenor de la carga de paso se aportó continuamente nitrito sódico de modo que la concentración del  $NO_2^-$  en la solución de tratamiento

25. to fuera de 0,015 %.



C 10 % de ZnO  
32 % de  $H_3PO_4$  al 75 %  
10 % de  $HNO_3$  al 62 %  
el resto agua.

5. La concentración de empleo fué de 3 % en peso y la relación ácida se ajustó a 10. A tenor de la carga de paso se aportó continuamente nitrito sódico como acelerador y fosfato polímero como componente de capa fina.

D 10 % de ZnO  
10. 32 % de  $H_3PO_4$  al 75 %  
10 % de  $HNO_3$  al 62 %  
2 % de  $HBF_4$   
el resto agua.

15. La concentración de empleo fué de 3 % en peso y la relación ácida se ajustó a 10. A tenor de la carga de paso se aportó continuamente nitrito sódico de modo que la concentración del  $NO_2^-$  en la solución de tratamiento fuera de 0,015 %.

20. Consecutivamente a la fosfatación se trataron y barnizaron los chapas de la misma manera que se ha indicado antes. Los resultados de la prueba de barnizado y del ensayo de corrosión están resumidos en las tablas 1 y 2.



T A B L A I

1.- Corte reticular según DIN 53 151.

En ninguna de las chapas tratadas según las operaciones indicadas antes se pudo comprobar desconchamiento del barniz.

5.

2.- Ahondamiento Erichsen según DIN 50 101, combinado con corte reticular

	Producto	Ahonda - miento	Resultado ( = % de celdillas reticulares desconchadas)
10.	Según el procedimiento de este invento		Ningún desconchamiento del barniz hasta la rotura del metal
	A	10 mm.	Se desconcha alrededor del 30 % del barniz
15.	B	10 mm.	Se desconcha alrededor del 10 % del barniz
	C	10 mm.	Se desconcha alrededor del 10 % del barniz
	D	10 mm.	Se desconcha alrededor del 10 % del barniz

Pris



T A B L A III

Ensayo en el aparato de ensayo de la prueba según DIN 618

Resultado del ensayo de

Producto	15 horas	23 horas	25 horas	30 horas	39 horas	42 horas
A	Ligero depósito de orin en el corte cruzado y en el borde de la chapa.	Depósito de orin en el corte cruzado, ligero depósito de orin en los bordes de la chapa.	Ningún cambio respecto a las 23 horas.	Ningún cambio respecto a las 25 horas.	Ningún cambio respecto a las 23 horas.	Ligero depósito de orin sobre toda la superficie, barniz adherente sin las adherencias vesiculares del 20% de orin.
B	Ligero depósito de orin en el corte cruzado y en el borde de la chapa.	Intenso depósito de orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa, asperización de la capa de barniz en toda la superficie.	Intenso orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa, asperización de la capa de barniz en toda la superficie.	Ningún cambio respecto a las 25 horas.	Ningún cambio respecto a las 25 horas.	Barniz totalmente asperizado, alrededor de 40% de orin en toda la superficie.
C	Ligero depósito de orin en el corte cruzado.	Intenso orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa.	Ningún cambio respecto a las 23 horas.	Ningún cambio respecto a las 25 horas.	Orin aumentado en el corte cruzado, barniz todavía adherente, no asperizado.	Barniz no asperizado, alrededor de 20% de orin en toda la superficie.
D	Ligero depósito de orin en el corte cruzado.	Intenso orin en el corte cruzado, ligero orin en los bordes de la chapa.	Intenso orin en el corte cruzado, ligero orin en los bordes de la chapa.	Ningún cambio respecto a las 25 horas.	Orin aumentado en el corte cruzado, barniz todavía adherente, no asperizado.	Barniz intensa mente asperizado, alrededor de 50% de orin.

5.

10.

15.

20.

T A B L A III

Ensayo en el aparato Testenich según  
Resultado al cabo de

	Producto	15 horas	23 horas	25
5.	Según el procedimiento del invento	Ligero depósito de orin en el corte cruzado	Depósito de orin en el corte cruzado, ligero depósito de orin en los bordes de la chapa. ....	Ningún efecto a
10.	A	Ligero depósito de orin en el corte cruzado y en el borde de la chapa.	Intenso depósito de orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa, aspersion de la capa de barniz en toda la superficie	Intenso erosión de el co toda la situación d toda la
	B	Ligero depósito de orin en el corte cruzado	Intenso orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa.	Orin aumente cruza via adhe: ado
15.	C	Ligero depósito de orin en el corte cruzado	Intenso orin en el corte cruzado y en los bordes de la chapa.	Ningún efecto a las 23
	D	Ligero depósito de orin en el corte cruzado	Intenso orin en el corte cruzado, ligero orin en el borde de la chapa.	Intenso erosión, el corte
20.				



III

ernich según DIN 018

al cabo de

	25 horas	30 horas	39 horas	42 horas
1	Ningún cambio res- pecto a las 23 horas	Ningún cambio res- pecto a las 23 horas	Ligero depósito de orin sobre toda la superficie, bar- niz adherente sin formación vesículas	Barniz atacado ligera forma- ción de vesicu- las alrededor del 20% orin
2	Intenso orin en los bor- des de la chapa, la co- rosión se extiende des- de el corte cruzado a toda la superficie, for- mación de vesículas en toda la superficie.	Ningún cambio res- pecto a las 25 horas	Barniz totalmente asperizado, alrede- dor de 40% de orin en toda la super- ficie.	Barniz total- mente desunido, 100 % de orin
3	Orin aumentado en el cor- te cruzado, barniz toda- via adherente, no asperi- zado	Ningún cambio res- pecto a las 25 horas	Barniz no asperiza- do, alrededor de 20% de orin en to- da la superficie	Barniz muy as- perizado, alre- dedor de 50% de orin.
4	Ningún cambio respecto a las 23 horas.	Orin aumentado en el corte cruzado, barniz todavía adherente, no asperizado	Barniz no asperi- zado, alrededor de 20% de orin en to- da la superficie	Barniz intensa- mente asperiza- do, alrededor de 50% de orin
5	Intenso orin en el corte cruzado, ligero orin en el corte de la chapa	Ningún cambio respec- to a las 25 horas	Ligero orin en to- da la superficie, barniz en parte ligeramente asperi- zado.	Alrededor de 30% de orin, bar- niz asperizado en toda la su- perficie.



EJEMPLO 2.-

Unas chapas muy grasas se desengrasaron en una instalación rociadora con una solución al 5% de un concentrado de la composición siguiente :

5.                   6 % de ZnO  
                  23 % de  $H_3PO_4$  al 75 %  
                  5 % de  $HNO_3$  al 62 %  
                  1 % de  $Na_2$ -glicerofosfato . 5,5  $H_2O$  al 50%  
                  0,32 % de aducto de alcohol graso y óxido de
10. etileno, el resto agua,  
a 60<sup>o</sup> C, durante un minuto y con una presión de rociado de 1,2 atmósferas y a continuación, sin enjuague intermedio, se fosfataron con la misma solución a 60<sup>o</sup> C durante 2 minutos. La relación ácida de ambas soluciones
15. estaba ajustada a 11 y por adición continua de nitrito se mantuvo la concentración de  $NO_2$  a 0,023 %. Consecu-  
tivamente a la fosfatación se enjuagó y se secó con aire caliente. La capa de fosfato, muy dura, presentó un peso de 1,8  $g/m^2$  y un espesor de 0,7 micras aproximadamente.
20.                   Para comparar, se efectuó el desengrase previo:  
  
A) con una solución de la mitad de la concentración, y  
B) con un detergente normal débilmente alcalino. En lo demás las chapas se trataron como antes. La capa de fosfato tuvo con el desengrase previo A) un espesor de 1 mi-  
25. cra y un peso de 1,8  $g/m^2$ ; y con el tratamiento previo B), un espesor de 1,2 micras y un peso de 2,1  $g/m^2$ . Con



el tratamiento previo B) la capa de fosfato resultó manifiestamente más blanda que con los otros procedimientos.

EJEMPLO 3.-

5. En una instalación rociadora se trataron con una solución al 5 % en peso de la composición siguiente:

- 10. 10 % de ZnO
- 35 % de  $H_3PO_4$  al 75 %
- 8 % de  $HNO_3$  al 62 %
- 1,5 % de  $Na_2$ -glicerofosfato . 5,5  $H_2O$  al 50 %
- 2 % de  $HMF_4$
- 0,5 % de producto de adición de óxido de etileno a polipropilenglicol

15. el resto agua,

unas chapas galvanizadas al fuego. La relación de acidez se ajustó a 9 y la solución de tratamiento se alimentó continuamente con nitrito sódico de modo que la concentración de  $NO_2^-$  en la solución fuera de 0,01 %. La fosfatación se efectuó a temperatura de 65° C y con una presión de rociado de 1 atmósfera. El tiempo de tratamiento fué de 3 minutos. La capa de fosfato tuvo un espesor de 0,5 micras y un peso de 1,4 g/m<sup>2</sup>.

25. Después de la fosfatación y antes de la elaboración ulterior (por ejemplo, el barnizado), las chapas se regaron con agua de servicio y con agua completamente desalada.



Cuando se trataron con la solución fosfatante antes mencionada unas chapas de hierro, el espesor de la capa de fosfato fué de 0,7 micras, y el peso de 1,8 g/m<sup>2</sup>.

Las capas sobre hierro y zinc resultaron muy duras y uniformes y constituyeron una buena protección anticorrosiva y así como un excelente fondo de adherencia para los recubrimientos de barniz.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana número C 41.731 Vlb/48d<sup>1</sup> del 10 de marzo de 1957.

5. 1.- Procedimiento para producir capas de fosfato de zinc duras y densas, de menos de 1 micra de espesor y preferentemente menos de 0,8 micras de espesor sobre hierro, acero, zinc y sus aleaciones, por medio de soluciones de fosfato de zinc provistas de nitrato, procedimiento que se caracteriza por tratarse las superficies metálicas, en procedimiento de rociado, durante 0,5 a 10 minutos y a temperaturas entre 35° y 90° C, con soluciones que además de iones de zinc, de fosfato y de nitrato contiene 0,005 a 0,05 % de  $\text{NO}_2^-$ , 0,01 a 0,2 % de glicero fosfato y 0,002 a 0,075 % de humectantes no iónicos y que presentan una relación ácida acidez total: ácido libre de 8 a 12 y eventualmente pasivizánselas con ácido crómico y/o ácido fosfórico o respectivamente cromatos ácidos y/o fosfatos ácidos.
- 10.
- 15.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse las superficie metálicas con soluciones que contiene de 0,01 a 0,03 % de  $\text{NO}_2^-$ .



3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por tratarse las superficies metálicas con soluciones que contienen además 0,01 a 0,25 % de fluoruros complejos.

5. 4.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el tiempo de tratamiento dura de 2 a 5 minutos.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que las superficies metálicas se desengrasan previamente con la solución de tratamiento.

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que las superficies metálicas se barnizan electroforéticamente a continuación de la fosfatación.

7.- Procedimiento para producir capas de fosfato de zinc duras y densas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara (acompañadas de los dibujos reglamentarios).

Madrid, a 9 de marzo de 1968.

p.a.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES  
E. D.  
FERNANDO JOSÉ RODRIGUEZ