

376636

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-23

SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

Dossier Nº 713/69

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL FOSFATADO DE SUPERFICIES
ELECTROGALVANIZADAS.

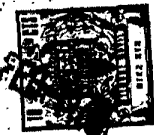
Solicitante

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

La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de superficies metálicas y más particularmente a un procedimiento de obtención de un revestimiento al fosfato sobre superficies electrogalvanizadas.

5.

376636



5. tratar superficies electrogalvanizadas. Así, pues, hasta el presente, las tentativas hechas para modificar estas soluciones de fosfato ácido de cinc con el fin de que produzcan de forma constante los pesos de revestimiento deseados de, aproximadamente, 5,3 a 16,1 mg/dm² sobre superficies electrogalvanizadas, en una gama extensa de concentraciones de los constituyentes de revestimiento, no han sido coronadas con éxito.

10. En consecuencia, la presente invención tiene por finalidades:

- proporcionar un procedimiento perfeccionado de tratamiento de superficies electrogalvanizadas, con el fin de obtener sobre éstas un revestimiento al fosfato flexible y relativamente delgado;
15. - proporcionar un procedimiento para regular el peso de revestimiento obtenido sobre superficies electrogalvanizadas cuando se las trata por soluciones de revestimiento al fosfato ácido de cinc que presentan una gama extensa de concentraciones de los constituyentes de revestimiento.
20. Otros fines, ventajas y características de la invención se pondrán de manifiesto por medio de la descripción que sigue.

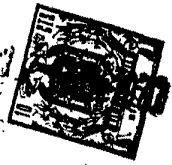
25. La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de una superficie electrogalvanizada, caracterizado porque se pone la superficie electrogalvanizada a tratar, en contacto con una solución acuosa de fosfato ácido de cinc, cuya solución contiene, aproximadamente, 0,001 a 0,02 % en peso, de iones nitrato, y se mantiene la solución en contacto con la
- 30.

376636

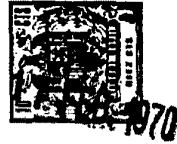


superficie electrolgalvanizada durante un lapso de tiempo suficiente para obtener el revestimiento al fosfato deseado.

5. La utilización de este procedimiento permite obtener sobre la superficie electrolgalvanizada un revestimiento al fosfato que es relativamente delgado, pesos de revestimiento comprendidos entre, aproximadamente, 5,3 y 16,1 mg/dm² son corrientes. La obtención de tales revestimientos sobre las superficies electrolgalvanizadas por medio de esta solución es sorprendente porque, en el tratamiento de superficies de acero o de metales ferrosos similares, la adición de iones nitrato a una solución de fosfato ácido de cinc tiene por resultado hacer disminuir el peso de revestimiento obtenido.
10. De este modo, como las soluciones de fosfato ácido de cinc, por sí mismas, no producen más que poco o nada de revestimientos sobre las superficies electrolgalvanizadas, no era previsible que con la adición de pequeñas cantidades de iones nitrato a las soluciones se obtuviesen soluciones apropiadas para el revestimiento de superficies electrolgalvanizadas, hasta la obtención de pesos de revestimientos comprendidos en esta gama, incluso cuando se hacen variar las cantidades de los constituyentes de revestimiento en la solución.
15. Mas particularmente, durante la realización de la presente invención, la superficie electrolgalvanizada a tratar se pone en contacto con una solución acuosa de fosfato ácido de cinc que contiene, aproximadamente, 0,001 a 0,02 %, en peso, de iones nitrato y
20. de preferencia, presenta un contenido máximo en iones
- 25.
- 30.



- nitrato de, aproximadamente, 0,015 %, en peso. Por ejemplo, las soluciones acuosas de fosfato ácido de cinc contienen los iones cinc en una cantidad de, aproximadamente, 0,12 a 0,50 %, en peso, los iones
5. fosfato en una cantidad de, aproximadamente, 0,50 a 2,20 % en peso, y los iones nitrato en una cantidad de, aproximadamente 0,001 a 0,02 %, en peso, como se ha indicado anteriormente. Es deseable utilizar estas soluciones con una acidez total de, aproximadamente,
10. 7,5 a 30 puntos, acideces totales superiores son utilizables igualmente, pero normalmente no se utilizan a causa de los gastos excesivos en productos químicos. Los puntos de acidez total son el número de mililitros de una solución de hidróxido sódico 0,1 N que son necesarios para neutralizar una muestra de 10 ml de la solución al fosfato hasta el viraje de la fenolftaleína.
15. Una solución de fosfatación preferida a utilizar en el procedimiento según la presente invención, es una solución ácida acuosa que contenga los iones cinc en una
20. cantidad de, aproximadamente, 0,18 a 0,36 %, en peso, los iones fosfato en una cantidad de, aproximadamente, 0,75 a 1,50 % en peso, los iones nitrato en una cantidad de, aproximadamente, 0,005 a 0,015 %, en peso, y que tenga una acidez total de, aproximadamente, 10 a
25. 20 puntos. Además de los constituyentes anteriores, las soluciones acuosas de fosfato ácido de cinc, según la presente invención, pueden contener también iones níquel, cantidades de níquel comprendidas entre, aproximadamente, 0,009 y 0,036 % son representativas y cantidades comprendidas entre, aproximadamente, 0,012 y
- 30.



376636

- 0,024 %, en peso, son las preferidas. Cuando se componen las soluciones de tratamiento, según la presente invención, se pueden utilizar diversas sustancias para obtener en la solución los constituyentes de cinc, fosfato, níquel y nitrato deseados. Como ejemplos de estos compuestos, se citarán, el óxido de cinc, el ácido fosfórico, el ácido nítrico, los nitratos de metales alcalinos, tales como el nitrato sódico, el carbonato de níquel, etc. Es evidente, como saben los especialistas, que otras muchas sustancias pueden utilizarse para componer la solución de tratamiento, con la condición de que las sustancias utilizadas sean solubles en la solución acuosa ácida así obtenida y que los iones introducidos con los constituyentes deseados cinc, fosfato, nitrato y níquel no tengan un efecto desfavorable sobre la propia solución de tratamiento o sobre las superficies metálicas que se tratan con ella.
- 5.
- 10.
- 15.

- Quando se ponen las superficies electrogalvanizadas a tratar en contacto con las soluciones de tratamiento al fosfato descrita anteriormente, se pueden utilizar diversas técnicas de puesta en contacto conocidas por los especialistas. De este modo, por ejemplo, se puede efectuar la puesta en contacto por inmersión, pulverización, inundación, etc., las técnicas de pulverización son, de una forma general, preferibles. Es deseable que las soluciones acuosas de fosfato ácido de cinc presentes estén a una temperatura de, aproximadamente, 38 a 60°C cuando se aplican sobre superficies electrogalvanizadas, una temperatura de, aproximadamente, 43 a 54°C es preferible. La aplicación de estas
- 20.
- 25.
- 30.



5. soluciones a las temperaturas indicadas se efectúa durante un lapso de tiempo suficiente para obtener sobre las superficies electrolgalvanizadas tratadas un revestimiento al fosfato que tenga el peso de revestimiento deseado. Se ha averiguado que un peso de revestimiento que puede alcanzar hasta, aproximadamente, 21,5 mg/dm² es aceptable, un peso de revestimiento comprendido entre 5,3 y 16,1 mg/dm² es preferible. Por ejemplo, el tiempo de contacto entre la solución de revestimiento y las superficies tratadas que permiten obtener estos pesos de revestimiento está comprendido entre dos y cuarenta y cinco segundos, aproximadamente, aunque en ciertos casos, un tiempo de contacto fuera de esta gama puede igualmente utilizarse para dar resultados satisfactorios.
- 10.
- 15.

20. Durante la realización del procedimiento, según la invención, las superficies a tratar son superficies de acero electrolgalvanizadas, es decir, superficies de acero que han recibido un revestimiento electrolítico de cinc. Aunque estas superficies están sobre todo en forma de hojas o de bandas electrolgalvanizadas, otras superficies electrolgalvanizadas, comprendiendo artículos conformados que tengan diversas formas y configuraciones, pueden también utilizarse. Es deseable que las superficies electrolgalvanizadas a tratar sean limpiadas antes de la aplicación de las soluciones de revestimiento al fosfato, según la presente invención. Se pueden utilizar numerosas técnicas y composiciones de limpiado, tales como las clásicamente utilizadas en la técnica sobre superficies electrolgalvanizadas. Como
- 25.
- 30.

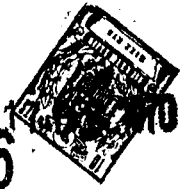
376636



FEB. 1970

- ejemplos apropiados de composiciones de limpieza, se citarán limpiadores, tanto alcalinos, como débilmente ácidos, así como soluciones de disolventes orgánicos o soluciones para desengrasado al vapor. Como con los
5. revestimientos al fosfato, el limpiado puede efectuarse por medio de diversas técnicas, por ejemplo, por inmersión, pulverización, inundación, etc. Tras la operación de limpieza, la superficie electrolgalvanizada puede enjuagarse con agua, con el fin de reducir al mí
 10. nimo el arrastre de cualquier composición de limpieza en las soluciones de tratamiento ulteriores. A continuación, se tratan las superficies electrolgalvanizadas por soluciones acuosas de fosfato ácido de cinc, según la presente invención, de la manera descrita anteriormente,
 15. con el fin de obtener los revestimientos al fosfato deseados sobre las superficies. Tras el tratamiento al fosfato, es deseable que las superficies sean sometidas a un enjuagado con agua, a continuación a un enjuagado final por medio de una solución acuosa que
 20. contenga cromo hexavalente. Por ejemplo, las soluciones de enjuagado final contienen el cromo hexavalente en una cantidad de, aproximadamente, 0,04 a 0,35 % en peso (calculado en CrO_3), según el procedimiento de aplicación. Como para la aplicación de las otras soluciones de tratamiento, el enjuagado final puede apli-
 25. carse de cualquier manera apropiada, por ejemplo, al rodillo, por inmersión, por pulverización, inundación, etc. Tras aplicación del enjuagado final, es deseable que las superficies tratadas se enjuaguen y reciban
 30. eventualmente a continuación un revestimiento protector

376636



y/o decorativo de pintura, barniz, esmalto, etc., o sean conformadas, limpiadas y a continuación pintadas.

Se ha averiguado que el procedimiento, según la presente invención, permite obtener sobre las superficies electrogalvanizadas tratadas un revestimiento

5. al fosfato de espesor regulado, relativamente delgado, cuyo revestimiento proporciona una base para un revestimiento ulteriormente aplicado de pintura, u otro revestimiento protector similar, que sea casi equivalente a los revestimientos al fosfato más pesados que hasta al presente se han aplicado por los procedimientos conocidos.
- 10.

Los ejemplos no limitativos siguientes están dados a título de ilustración de la invención. Salvo

15. indicación en contra, las partes y porcentajes son en peso.

En los ejemplos, se prepara una solución de fosfatación ácida acuosa que contiene 0,25 % de cinc, 1,1 % de fosfato y 0,02 % de níquel, cuya solución pre

20. senta una acidez total de 15,0 puntos. A esta solución, se añaden cantidades variables de iones nitrato, en forma de nitrato sódico, y se trata por pulverización placas de acero electrogalvanizadas propias, durante quince segundos, con estas soluciones que están a una
25. temperatura de, aproximadamente, 49°C. Utilizando este método operatorio, se obtienen los resultados siguientes:

376636



Ejemplo	Porcentaje de NO ₃ , (en peso)	Peso de revestimiento (mg/dm ²)
1	0	0,75
2	0,0025	2,15
3	0,0050	6,45
4	0,0100	12,05
5	0,0200	23,46
6	0,0400	37,02

5.

10.

De los resultados anteriores se desprende que cuando no hay iones NO₃ en la solución, se obtiene un revestimiento muy débil y que cuando se aumenta la cantidad de iones NO₃ por encima de, aproximadamente, 0,02% el peso de revestimiento obtenido se hace apreciablemente superior a 21,5 mg/dm².

15.

Se prepara la siguiente solución que contiene los constituyentes siguientes en las cantidades indicadas:

<u>Constituyentes</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Cinc	0,28
PO ₄	1,22
Níquel	0,020
NO ₃	0,01

20.

25.

Esta solución tiene una acidez total de 16,7 puntos. Una banda de acero electrogalvanizada que tiene una anchura de 87,63 cm. y un espesor de 5,715 mm, tras limpiado, se inunda con la solución anterior, la solución está a una temperatura de, aproximadamente, 49°C y la velocidad lineal de la banda es de, aproximadamente, 56,38 m por minuto. Tras aplicación de la sustancia

376636



- de revestimiento al fosfato, se enjuaga la banda con agua fría, a continuación se la somete a un enjuagado final por medio de una solución de enjuagado acuosa que contiene 0,9 %, en peso, de cromo hexavalente (calculado como CrO_3). El peso de revestimiento obtenido sobre la banda es de, aproximadamente, $5,49 \text{ mg/dm}^2$. Se pintan muestras tomadas sobre la banda por medio de una pintura vinílica blanca y después se las somete a los ensayos de mandrin cónico, al impacto convexo y al conformado Butler, de adherencia al cuchillo y de pulverización salina al 5 % (ASTM-B-117). Al cabo de 336 horas en la pulverización salina, las piezas de ensayo se anotan 0 - 1. Al mandrin cónico, al impacto convexo y al conformado Butler, los valores de los ensayos son:
5. milos (es decir, perfectos), mientras que en la adherencia al cuchillo la pieza de ensayo obtiene la nota 10 (es decir perfecto). Los resultados de la pulverización salina son comparables a los obtenidos con piezas testigo revestidas de un revestimiento al fosfato clásico que da pesos de revestimiento apreciablemente superiores a $21,5 \text{ mg/dm}^2$ y los resultados de conformado, como se puede ver, son excelentes.
- 10.
- 15.
- 20.

- 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
- 25.
- 30.



5. Norteamérica, con fecha 7 de marzo de 1969, bajo el número 805.364, acogándose 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 EL FOSFATADO DE SUPERFICIES ELECTROGALVANIZADAS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para el fosfatado de superficies electrogalvanizadas, caracterizado porque comprende poner la superficie electrogalvanizada en contacto con una solución acuosa de fosfato ácido de cinc, cuya solución contiene iones nitrato en una cantidad de, aproximadamente 0,001 a 0,02 % en peso, y se mantiene la citada solución en contacto con la superficie electrogalvanizada durante un lapso de tiempo suficiente para obtener el revestimiento al fosfato deseado sobre la superficie.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución acuosa de fosfato ácido de cinc contiene iones cinc en una proporción de, aproximadamente, 0,12 a 0,50 % en peso, e iones fosfato en una proporción de, aproximadamente, 0,55 a 2,20 % en peso.

20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la solución acuosa de fosfato ácido de cinc contiene también iones níquel en una proporción de, aproximadamente, 0,009 a 0,036%, en peso.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los iones nitrato están pre-

30.



376636

senten en la solución de fosfatación en una proporción de, aproximadamente, 0,0050 a 0,015 %, en peso.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la solución al fosfato tiene una acidez total comprendida entre, aproximadamente, 7,5 y 30 puntos.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la temperatura de la solución de fosfatación está comprendida entre 38 y 60°C, aproximadamente.

15. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la superficie electrolgalvanizada se pone en contacto con la solución de fosfatación durante un lapso de tiempo suficiente para obtener un revestimiento al fosfato de un peso de, aproximadamente, 5,3 a 16,1 mg/dm².

8ª.- Procedimiento para el fosfatado de superficies electrolgalvanizadas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

17 FEB. 1970

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY

D. B. Firmado: E. Hernández Ruiz