

6-10-972

377516

PATENTE DE INVENCION

Dossier N° 723/69

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-23</u>
SUBCLASE <u>E</u>

377516



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para el tratamiento superficial de los metales.

-----

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

-----

**CANCELADO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento químico superficial de los metales, en particular del hierro y del acero, utilizado ventajosamente por medio de aparatos de pulverización bajo elevada presión, y que pro-

5.

377516 14



-2-

voca el desengrasado y el limpiado de las superficies y la formación de revestimientos delgados y continuos.

- Desde hace mucho tiempo se conoce utilizar,
5. para el desengrasado, limpiado y protección, por formación de una capa, simultáneos de las superficies de hierro y de acero, soluciones acuosas ácidas a base de ortofosfatos de metales alcalinos y/o de amonio, que presentan un pH comprendido entre 3 y 6,
10. durante la preparación de las superficies para una aplicación subsecuente de barniz o de pintura. Estas soluciones son habitualmente utilizadas en instalaciones estacionarias por inmersión o por pulverización. Aportan una buena protección contra las formaciones de herrumbre por debajo de las pinturas y barnices y provocan una buena adherencia de estos últimos.
- 15.

- En instalaciones no-estacionarias, se conoce igualmente inyectar soluciones de tratamiento
20. en una corriente de vapor o aspirarlas por el vapor. La solución de tratamiento se calienta a 140°C aproximadamente, y se envía por una tubería bajo una presión manométrica de aproximadamente 5 a 9 atmósferas. El chorro de agua y de vapor muy caliente, que contiene los constituyentes de la solución, se envía por
25. pulverización sobre las piezas mecánicas. Las capas obtenidas formadas en tales instalaciones son comparables a las obtenidas en instalaciones estacionarias, pero se observan a menudo variaciones en la calidad obtenida. Para mantener las concentraciones neces-
- 30.



- rias de los productos químicos en el chorro de vapor, es indispensable recurrir a dispositivos especiales de dosificación que deben vigilarse continuamente. En numerosas empresas, no se dispone de una distribución general de vapor, y es preciso utilizar un generador de vapor calentado con aceite combustible o gas, menos rápido de poner en marcha y que necesita una vigilancia. Esta manera de trabajar presenta otros inconvenientes: es preciso operar a muy alta temperatura; el vapor que sale de las tuberías conduce a condiciones de trabajo penosas para el personal y disminuye frecuentemente mucho la visibilidad del objeto a tratar. Estas condiciones pueden igualmente disminuir la regularidad de la calidad de las superficies tratadas.
- 5.
- 10.
- 15.

Sería pues deseable poder trabajar a temperatura mas baja por un procedimiento que requiera una vigilancia limitada y que dé regularmente buenos resultados.

- 20.
- 25.
- La invención tiene por objeto un procedimiento para el tratamiento superficial de los metales, en el que se envía en pulverización sobre la superficie a tratar una solución acuosa ácida a base de ortofosfato de metal alcalino y/o de amonio que presenta un pH comprendido entre 3,5 y 5,5 bajo una presión manométrica de bombeo de aproximadamente 10 a 75 atmósferas.

- 30.
- La solución a base de ortofosfatos ácidos de metales alcalinos y/o de amonio utilizada en el procedimiento según la invención contienen ventajosa-

377516

-4-

mente estos fosfatos en concentraciones de aproximadamente 2 a 10 g/l, expresadas en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Mientras sea posible, es preciso evitar la presencia de fosfatos condensados de metales alcalinos y/o de amonio, porque ya a proporciones que representan el 3% del peso de los ortofosfatos conducen a resultados mediocres.

5. Se han obtenido resultados particularmente ventajosos por adición de benzoatos a la solución de ortofosfato. Esta adición puede efectuarse en forma de ácido benzoico o en forma de sales solubles de este ácido, por ejemplo de benzoato sódico. El contenido de la solución en benzoato es ventajosamente de 0,05 a 0,5 g/l, expresada en benzoato sódico; se añade de preferencia de 0,1 a 0,4 g/l de benzoato.

10. Igualmente es ventajoso acelerar la acción de la solución por adición de hidroxilamina o de sus sales. El sulfato de hidroxilamina conviene muy particularmente. La solución contendrá ventajosamente de 0,04 a 0,3 g/l de hidroxilamina, expresada en  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

15. La eficacia de la solución puede mejorarse igualmente por adición de molibdato. El contenido en molibdato será de preferencia de 0,01 a 0,1 g/l, expresada en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

20. La solución de tratamiento contiene igualmente ventajosamente agentes tensio-activos destinados a mejorar el efecto de limpiado y de desengrasado. Entre los que convienen, se citarán por ejemplo los productos no-iónicos como los aductos de polioxialquile no; frecuentemente, se pueden utilizar con éxito agen-

25. 30.

6-10-972

377516

-5-



14 MAR 1970

tes tensio-activos aniónicos. El contenido en agentes tensio-activos de la solución es ventajosamente de 0,05 a 1 g/l.

5. En caso necesario, el pH de la solución de tratamiento puede regularse con ácido fosfórico; se mantiene de preferencia un pH de 3,5 a 4.

10. La solución de tratamiento aplicada de acuerdo con la invención por pulverización puede prepararse a partir de un concentrado susceptible de contener hasta 100% en peso de un ortofosfato monobásico de metal alcalino y/o de amonio. Este concentrado contiene de preferencia de 60 a 97% en peso de tal ortofosfato, acompañado de 3 a 12% en peso de un benzoato, expresado en benzoato sódico, de 0 a 7% en peso de hidroxilamina o de sus sales, expresada en  $\text{NH}_2\text{OH}$ , de 0 a 3% en peso de molibdato, expresado en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , y de 0 a 12% en peso de agente tensio-activo.

15. El concentrado puede utilizarse a una concentración de aproximadamente 3 a 10 g/l, de preferencia de 4 a 6 g/l. La solución de tratamiento puede prepararse a partir de agua de ciudad o a partir de agua de condensación que existe en las fábricas.

20. De acuerdo con la invención, la solución de tratamiento se envía por pulverización sobre superficies a tratar con una presión manométrica de bombeo de aproximadamente 10 a 75 atmósferas. Para llegar a estas elevadas presiones, se puede hacer mención por ejemplo a los sistemas de bombeo anterior: una bomba con pistón de doble efecto con aire comprimido; una bomba de pistón arrastrado por un motor eléctrico;
- 25.
- 30.

377516 -6-



- una bomba centrífuga de etapas múltiples; una bomba de engranajes. La bomba aspira la solución de tratamiento, de preferencia a una temperatura de aproximadamente 50 a 80°C, del depósito donde está contenido.
5. Tras compresión a la fuerte presión indispensable, la solución se envía hacia una o varias lanzas que llevan a su salida, tuberías apropiadas. Se utilizan de preferencia tuberías con chorro plano que arroja de 4 a 6 l de solución por minuto. La lanza es de preferencia manipulada de manera que la tubería de pulverización pase transversalmente con la superficie a tratar a una distancia de aproximadamente 10 cm. En general, se comienza en la extremidad superior del objeto a tratar con el fin de que la solución que se escurre entre, lo menos posible, en contacto con las partes ya tratadas. Si las soluciones utilizadas contienen agentes tensio-activos, la superficie está enteramente desengrasada y humedecida en la mayor parte de los casos al cabo de 10 a 15 segundos solamente. La división física de la solución
10. de tratamiento en muy pequeñas gotitas con gran velocidad favorece una reacción rápida con la superficie del hierro y conduce en un lapso de tiempo breve a una capa delgada y continua de óxido de hierro-fosfato de hierro. Según las dimensiones, la forma y el estado de la superficie del objeto a tratar, una lanza
15. permite tratar aproximadamente 1 a 5 m<sup>2</sup> de superficie por minuto.
- 20.
- 25.

30. Para evitar la preparación de grandes cantidades de la solución de tratamiento, se puede igualmente partir de soluciones concentradas que contengan

6-10-972  
377516



-7-

hasta 100 g/l del concentrado descrito mas arriba y que se lleva a la concentración deseada por el tratamiento en un conducto de mezcla, por medio de agua fresca, por válvulas apropiadas.

5. En general, el tratamiento de las superficies va seguido de un corto enjuagado con agua fria. Este enjuagado puede efectuarse por medio de las mismas lanzas, que se alimentan por medio de agua fresca, o por medio de dispositivos de enjuagado. Las piezas destinadas a ser pintadas a continuación deben enjuagarse preferentemente por medio de agua completamente desmineralizada si se quiere llegar a un revestimiento de pintura que posea una buena resistencia. Un tratamiento subsecuente por medio de una solución inhibidora de corrosión, y que contiene por ejemplo ácido crómico, no es necesario, en particular si se ha utilizado una solución de tratamiento que contiene un benzoato. Naturalmente, si se desea, se puede sin embargo tratar por una solución inhibidora de la corrosión.
10. Una ventaja particular del modo de realización preferido en el que la solución de tratamiento contiene un benzoato reside sin embargo en que las superficies tratadas, sometidas o no a un enjuagado subsecuente con agua, no se corroen prácticamente durante el secado al aire, de forma que en general es inútil proceder a un secado en la estufa o con una insuflación de aire a presión. Sin embargo, los objetos tratados presentan una mayor sensibilidad a la corrosión durante un secado al aire si la solución de tratamiento contiene cantidades apreciables de fosfatos condensados. Co-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

6-10-972  
377516

-8-



mo consecuencia, la presencia de estos fosfatos no es pues deseable.

- En razón de su elevada eficacia, de su pequeño consumo en productos químicos, de la simplicidad de los aparatos utilizados y del modo de aplicación, y de su rapidez de realización, el procedimiento según la invención posee un dominio de aplicación extenso. Es particularmente ventajoso en las fábricas en las que se fabrican piezas de gran superficie, por ejemplo máquinas agrícolas, autobuses, camiones elementos de construcción voluminosos, etc... o en fábricas donde el número de piezas producido por día es pequeño, por ejemplo en las fabricaciones de carrocerías especiales o de pequeña serie; pero presenta igualmente grandes ventajas en talleres de reparación y de entretenimiento.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento según la invención conviene muy especialmente para el tratamiento superficial del hierro y del acero. La capa de óxido de hierro-fosfato de hierro formada en el transcurso del tratamiento presenta una coloración tornasolada azul a rojiza y su peso es en general de aproximadamente 0,3 a 0,8 g/m<sup>2</sup>. Constituye una capa de apresto de adherencia notable para una aplicación subsecuente de pintura o de otros revestimientos orgánicos.
- 20.
- 25.

Sin embargo, el procedimiento puede aplicarse igualmente al tratamiento de las superficies de cinc, aluminio y otras aleaciones.

- En el caso de superficies que comprenden grandes cantidades de manchas adherentes, se procede
- 30.



de preferencia a un limpiado previo con productos apropiados.

5. Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla en modo alguno. En estos ejemplos las indicaciones de partes y de % se entienden en peso, salvo indicación en contra.

EJEMPLO 1 -

10. Se tratan de acuerdo con la invención chapas de acero de la calidad RRST 1.405 m. (norma alemana DIN 1.623, hoja 1), recubiertas normalmente de grasa, operando de la manera siguiente (serie I).

a) Se calienta a 80°C una solución que contiene:

15. 3,2 g/l de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  anhidro,  
0,24 g/l de benzoato sódico,  
0,13 g/l de  $\text{NH}_2\text{OH}$  (introducida en forma de sulfato de hidroxilamina neutro),  
0,05 g/l de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  
0,24 g/l de un éter poliglicólico del nonilfenol
20. que contiene 10 motivos de óxido de etileno por molécula,

25. y que se ha regulado a pH 3,5 por medio de ácido fosfórico. Por medio de una bomba de elevada presión de aire comprimido, se comprime esta solución a una presión manométrica de aproximadamente 30 atmósferas y se envía en pulverización durante 1 minuto sobre las chapas de acero. La solución que sale de la tubería de pulverización está a una temperatura de aproximadamente 60°C. La distancia entre la tubería y las
30. chapas a tratar es de aproximadamente 10 cm.

377516-10-



- b) 30 segundos de enjuagado por pulverización con agua de ciudad a 20°C.
- c) 30 segundos de pulverización por medio de una solución que contiene 0,16 g/l de CrO<sub>3</sub> y 0,03 g/l de ión Cr III, a 55°C.
5. d) rociado con agua enteramente desmineralizada,  
e) 10 minutos de secado en una estufa de circulación de aire a 110°C.
- A título comparativo, se tratan las mismas chapas de acero, de manera conocida en sí, en una instalación estacionaria clásica de pulverización con 4 zonas (serie II):
10. f) 2 minutos de pulverización a 60°C por una solución que contiene :
15. 2,8 g/l de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> anhidro,  
1,6 g/l de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> anhidro,  
0,3 g/l de ácido fosfórico a 72,5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  
0,3 g/l de un agente tensio-activo no-iónico.
- Esta solución presenta un pH de 4. La presión manométrica de pulverización es de aproximadamente 1,5 atmósferas.
20. g) Repetición del tratamiento descrito bajo f).  
h) 30 segundos a enjuagado por pulverización con agua de ciudad a 20°C.
25. i) 30 segundos de pulverización por medio de una solución que contiene 0,16 g/l de CrO<sub>3</sub> y 0,03 g/l de ión Cr III, a 55°C.
- k) rociado con agua enteramente desmineralizada.
30. l) 10 minutos de secado en una estufa con cir-



culación de aire a 110°C.

5. Las chapas de la serie I llevan una capa regular de óxido de hierro-fosfato de hierro, de un azul profundo; las chapas de la serie II presenta una coloración azul-claro.

Las chapas de las dos series se barnizan después por medio de un barniz con pistola a base de resina de poliacrilato. El espesor de la capa de barniz es de aproximadamente 26 micras.

10. Para comparar la resistencia a la corrosión de los dos tipos de chapas barnizadas, se somete a la prueba de niebla salina (norma americana ASTM B 117-64) probetas rayadas en cruz. En las chapas de la serie I, tratadas por el procedimiento según la invención, se observa tras 168 horas de exposición una migración de 3 mm por debajo del barniz a partir de las rayas. Las chapas de la serie II tratadas por el procedimiento clásico de pulverización, presentan una migración de 3 mm bajo el barniz al cabo de 92 horas solamente.

EJEMPLO 2 -

25. En una fábrica de automóviles, se tratan carrocerías por el procedimiento de alta presión según la invención a título de tratamiento previo a una aplicación de pintura. Se utiliza para los ensayos un aparato de pulverización de elevada presión que comprende una bomba con pistón con doble efecto movida por aire bajo una presión de aproximadamente 3 atmósferas en el manómetro. La solución de fosfatación es aspirada a partir de un depósito comprimida a una
- 30.

377516



-12-

presión manométrica de aproximadamente 30 atmósferas y pulverizada sobre la carrocería por medio de 2 lanzas. Las lanzas están equipadas de tuberías con chorro plano que presenta un diámetro equivalente de 0,9 mm.

5. El ángulo de apertura de las tuberías con chorro plano es de aproximadamente 65°.

Se utilizan los ensayos dos soluciones diferentes A y B que poseen las composiciones siguientes:

	<u>constituyente (g/l)</u>	<u>solución A</u>	<u>solución B</u>
10.	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> anhidro	3,2	3,2
	benzoato sódico	-	0,24
	NH <sub>2</sub> OH	0,13	0,13
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,05	0,05
15.	agente tensio-activo no-iónico	0,24	0,24

Las dos soluciones están reguladas a pH 4 aproximadamente por medio de ácido fosfórico y calentadas por elementos de calefacción sumergidos a una temperatura de aproximadamente 80°C.

20. Estas soluciones de tratamiento se aplican sobre las piezas por pulverización a un caudal de 4 l por minuto y por tubería.

25. La temperatura de la solución pulverizada es de aproximadamente 60°C; la distancia entre la tubería y la superficie de metal es de 10 a 20 cm. El chorro de pulverización es dirigido en primer lugar a la parte superior de la pieza después se hace descender lentamente hacia abajo, con barrido simultáneo en los dos sentidos. Se trata de aproximadamente 1 a 2 m<sup>2</sup> de superficie de chapa por minuto. Al
- 30.



5. cabo de 10 minutos aproximadamente, toda la pieza es propia y está revestida de la capa de protección. Las carrocerías se pulverizan después con agua; la película de agua residual se seca al aire, lo que requiere aproximadamente 3 a 5 minutos. En el caso de la solución A, tras aproximadamente 30 segundos solamente de espera, se observa la corrosión volante. En el caso de la solución B, la carrocería puede secarse con aire sin que aparezca fenómeno de corrosión.
10. En otro ensayo, se someten las carrocerías limpiadas fosfatadas y enjuagadas con agua con un enjuagado subsecuente, igualmente por el procedimiento bajo elevada presión, por medio de una solución que contiene 0,16 g/l de  $\text{CrO}_3$  y 0,03 g/l de ión Cr III, preparada con agua enteramente desmineralizada y calentada a 50°C aproximadamente. En este caso, las carrocerías tratadas por medio de la solución A y las carrocerías tratadas por medio de la solución B pueden secarse al aire sin que aparezcan fenómenos de corrosión.
15. EJEMPLO 3 -
20. Se tratan las chapas de acero de la calidad RRST 1.405 m (norma alemana DIN 1.623, hoja 1) engrasadas normalmente, con las soluciones A y B del ejemplo 2, a una presión manométrica de bombeo de aproximadamente 30 atmósferas, durante 1 minuto. La temperatura de las soluciones es de 60°C. Las chapas se enjuagan a continuación con agua, rociadas con agua enteramente desmineralizada y después secadas. Finalmente, se aplica sobre estas chapas un barniz con pistola a base de resina de poliacrilato. El espesor de la
- 25.
- 30.

377516

-14-



capa de barniz es de aproximadamente 25 micras.

Para la prueba de la resistencia a la corrosión, se someten las chapas rayadas a la prueba de la niebla salina de la norma americana ASTM-B-117-64. Las chapas tratadas por la solución A presenta una migración de 3 mm bajo la capa de barniz al cabo de 96 horas. Las chapas tratadas por medio de la solución B no presentan una migración de 3 mm bajo la capa de barniz que al cabo de 120 horas.

5.

10.

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 nº P 19 42 156 8 de 19 de agosto de 1969 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 EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LOS METALES; caracterizándose por lo

15.

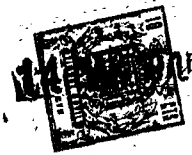
20.

25.

siguiente:

1ª - Procedimiento para el tratamiento superficial de los metales, en particular del hierro, por utilización de una solución acuosa ácida a base de ortofosfato de metal alcalino y/o de amonio a un pH comprendido entre 3,0 y 5,5 por pulverización bajo la

30.



presión, caracterizado porque se pulveriza la solución sobre las superficies a tratar bajo una presión manométrica de bombeo de aproximadamente 10 a 75 atmósferas.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica una solución que contiene 0,05 a 0,5 g/l, de preferencia de 0,1 a 0,4 g/l de benzoato, expresada en benzoato sódico.

10. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se aplica una solución que contiene de 0,04 a 0,3 g/l de hidroxilamina o de sus sales, expresado en  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

15. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque se aplica una solución que contiene de 0,01 a 0,1 g/l de molibdato, expresado en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque se aplica una solución que contiene 0,05 a 1 g/l de agente tensio-activo.

20. 6ª - Procedimiento para el tratamiento superficial de los metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 MAR 1970

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz