

386484

SEC. DE ECONOMIA
CLASIFICACION
CLASIFICACION = 213
SUBCLASIFICACION = F

PATENTE DE INVENCION

Ref: FMC No. 1418.



Memoria Descriptiva 386484

sobre:

Procedimiento de obtención de composiciones útiles para la fosfatización de metales.

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones útiles para la producción de recubrimientos de fosfato metálico sobre metal, que actúan como agentes controladores de la corrosión y, en especial, para preparar composiciones

5.



que producen dichos recubrimientos de una forma más rápida y mejor.

- 5. La práctica normal para muchos usos consiste en recubrir metales sujetos a corrosión, o que se hayan de pintar, con un recubrimiento depositado desde una solución salina de ácido fosfórico - llamado fosfatación o fosfatización. Estos recubrimientos mejoran la adherencia de la pintura y reducen la corrosión en aquellos metales como son el hierro, acero, zinc, cadmio, magnesio y aluminio. El arte es muy antiguo. Actualmente todavía se emplean los baños ácidos de fosfato de zinc de la patente Estadounidense de Coslett N° 1.007.069, y los baños ácidos de fosfato de manganeso descritos en la patente Estadounidense de Richards N° 1.069.903. Estos procedimientos se han mejorado algo por el empleo de agentes humectantes que regulan el tamaño de grano, y añadiendo agentes antiaglutinantes a las mezclas químicas secas, y mediante el uso de diversos aditivos, por ejemplo una cantidad muy pequeña de cobre.
- 10.
- 15.
- 20. La aceleración de la velocidad de deposición de las películas de los baños de fosfato de zinc ha sido objeto de numerosos estudios; recientemente una revista ha publicado dichos estudios: Sathyanandham et al - Metal Finishing- agosto de 1967, páginas 48-51. El acelerador comúnmente empleado es el ion nitrato, solo ó en combinación con nitrato- vease por ejemplo la patente Estadounidense de Jenkins et al N° 3.338.755 y la patente Estadounidense de Upham N° 3.307.979. No obstante, la aceleración por nitrato tiene dos inconvenientes perfectamente definidos. Produce vapores de óxidos nítricos dignos de objeción puesto que
- 25.
- 30.

- 3 - 386 484



suponen un peligro para la salud y son una fuente de contaminación. Además, su empleo produce sales solubles que producen corrosión si no se limpian completamente de la superficie fosfatizada.

5. Según el presente invento se añade a cualquier solución de fosfatización normal, que contiene ácido fosfórico y un metal como puede ser el zinc que forma un fosfato insoluble como recubrimiento sobre el substrato en tratamiento, iones peroxifosfato, preferiblemente en forma
10. de una sal como es el peroxidifosfato potásico ($K_4P_2O_8$), en una concentración iónica del orden de aproximadamente 1 a 50 gr/litro de solución. Empleando técnicas normales, la fosfatización se completa en unos cuantos minutos. Es preferible que el peroxifosfato sea peroxidifosfato, pero
15. también se puede utilizar peroximonofosfato. Los peroxifosfatos se descomponen sobre el metal formando ortofosfato, que penetra en la película junto con cualquier ácido fosfórico añadido como tal, Los baños de fosfatización normal contienen zinc en forma de fosfato ácido $Zn(H_2PO_4)_2$,
20. y ácido fosfórico libre, a menudo con el zinc parcialmente sustituido por otros metales que forman fosfatos insolubles, como son el hierro, manganeso, níquel y bario. Frecuentemente, se añaden agentes humectantes y cantidades muy pequeñas de metal reducible, por el metal que se ha
25. de tratar (v.g., cobre) para mejorar el recubrimiento. El metal se trata por inmersión o pulverización y el tratamiento se puede llevar a cabo en frío, a temperatura ambiente, o en caliente, de 70 a 90°C.

30. Al preparar las soluciones, los componentes pueden variar según sea la temperatura que se ha de emplear, el



material en tratamiento y el método de aplicación. La concentración del Zn (incluyendo metal de reposición) es generalmente del orden de 5 a 50 gr/litro y la del ácido fosfórico de 10 a 150 gr/litro. El pH se mantiene aproximadamente en 2-4, dependiendo del límite de solubilidad de la relación de zinc a fósforo a la temperatura que se ha de emplear en la fosfatización. Una fórmula para el contenido mínimo en P_2O_5 , frecuentemente empleada en esta rama de la industria, es:

5.
$$g \text{ de } P_2O_5/\text{litro} = 2,1 g \text{ de } ZnO /\text{litro} + 0,039 (T-25) \sqrt{g \text{ de } ZnO /\text{litro}}$$
 donde T es la temperatura en grados centígrados. La fórmula para el pH óptimo es $0,015 (200 - T)$.

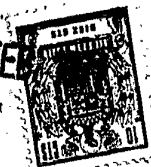
10. A dicha solución se añaden de 1 a 50 gr/litro, aproximadamente, de un peroxidifosfato soluble como por ejemplo la sal potásica, de zinc u otra sal soluble (v.g. Na, Li, NH_4 , Mg). Se observará que, al dejar reposar la solución ácida, el peroxidifosfato se convierte en parte en peroximonofosfato, por lo que si se desea se puede reemplazar el peroximonofosfato, o utilizarse en combinación con el mismo.

15. La cantidad de ion peroxifosfato necesaria para una aceleración eficaz, depende de los demás componentes de la mezcla. Se obtiene una aceleración notable tan solo con un gramo por litro en concentraciones bajas de ácido fosfórico, pero se obtienen mejores resultados con concentraciones más elevadas. En general, la relación en peso entre el ión peroxifosfato y el ion fosfato deberá estar comprendida entre 1 a 10 y 1 a 1, obteniéndose resultados óptimos con una relación comprendida entre 1 a 5 y 1 a 2.

20.
$$g \text{ de } P_2O_5/\text{litro} = 2,1 g \text{ de } ZnO /\text{litro} + 0,039 (T-25) \sqrt{g \text{ de } ZnO /\text{litro}}$$

25.

30.



Según se ha indicado anteriormente, el peroxifosfato se puede añadir a cualquiera de las soluciones de fosfatación de tipo normal. No obstante, se deberán evitar las cantidades sustanciales de hierro, puesto que el oxidador convierte el hierro al estado férrico, y el fosfato férrico tiene una solubilidad muy limitada aún en un baño de fosfatación muy ácido.

El empleo de peroxifosfato produce una fosfatización muy rápida y, si se compara con el ácido nítrico, produce muy poco barro superficial suelto sobre el metal, no genera subproductos corrosivos que exigieran un extenso lavado, y no produce vapores u otros subproductos contaminantes.

EJEMPLO 1

15. Fosfatización en caliente

Se preparó una solución A, baño de fosfatización no acelerado, disolviendo 25 gr de ZnO en 100 gr de ácido fosfórico (75 %) y diluyendo la solución hasta un litro. Se preparó una solución B, baño acelerado normal, disolviendo 55 gr de ZnO y 0,8 gr de cobre en 40 gr de ácido nítrico (68 %), añadiendo 200 gr de ácido fosfórico (75 %) y diluyendo la mezcla hasta un litro. Se preparó una solución 1, solución acelerada con peroxidifosfato potásico, según este invento, disolviendo 25 gr de ZnO en 100 gr de ácido fosfórico (75 %) y añadiéndose 65 gr de $K_4P_2O_8$. Se limpiaron completamente muestras de acero y se sometieron a tratamiento en las soluciones anteriores por espacio de 15 minutos a 70°C. Las mezclas tratadas con las soluciones A y B, después de haber estado por espacio de un mes en un recipiente húmedo, tenían manchas de herrumbre; no



obstante, la muestra tratada con solución 1 no tenía manchas de herrumbre.

EJEMPLO 2 y 3

Fosfatización en frío

5. Se preparó una solución C disolviendo 17 gr de ZnO en 76 gr de ácido fosfórico (75 %). Cuando se aclaró la solución, se diluyó con agua hasta alcanzar un litro y se ajustó el pH a 2,4 con $ZnCO_3$.

10. Se preparó una solución D disolviendo 17 gr de ZnO en 76 gr de ácido fosfórico (75 %), añadiendo 30 gr de KNO_3 , y diluyendo con agua hasta alcanzar un litro. El pH se ajustó a 2,4 con $ZnCO_3$.

15. Se preparó una solución 2 disolviendo 17 gr de ZnO en 76 gr de ácido fosfórico (75 %), añadiendo 30 gr de $K_4P_2O_8$ y diluyendo con agua hasta alcanzar un litro. El pH se ajustó a 2,4 con ácido fosfórico. Después de dejar la reposar durante una semana, el análisis de la solución mostró un 0,4 % de ion peroximonofosfato (HPO_5^{-2}) y un 0,8 % de ion peroxidifosfato ($P_2O_8^{-4}$).

20. Se preparó una solución 3 como sigue: Se disolvieron 30 gr de $K_4P_2O_8$ en una mezcla de 60 cc de ácido fosfórico (75 %) y 360 cc de agua, y se calentó por espacio de una hora a $50^{\circ}C$. La solución anterior se mezcló con una solución n de 17 gr de ZnO en 76 gr de ácido fosfórico (75 %) y se diluyó con agua hasta alcanzar un litro. Se ajustó el pH a 2,4 con $ZnCO_3$. La solución acabada, después de reposar durante una semana, contenía un 0,4 % de iones de HPO_5^{-2} y un 0,6 % de iones de $P_2O_8^{-4}$.

25. Unos paneles se limpiaron totalmente y se trataron en frío con las cuatro soluciones. Al cabo de tres semanas

30.



en un recipiente húmedo, los paneles C y D tenían manchas de herrumbre, los paneles 2 y 3 no las tenían; no obstante, el panel 2 tenía una apariencia ligeramente mejor que el panel 3.

5.

EJEMPLO 4

Fosfatización en frío

Se preparó una solución E disolviendo 16,7 gr de ZnO en una mezcla de 41 gr de ácido fosfórico (75 %) y 29 gr de ácido nítrico (68 %), diluyendo la mezcla con agua hasta alcanzar un litro y ajustando el pH a 2,3 con ZnCO₃.

10.

Se preparó una solución 4 disolviendo 3,4 gr de ZnO en 41 gr. de ácido fosfórico (70 %), diluyendo la mezcla con agua hasta alcanzar un litro, añadiendo 28,4 gr de K₄P₂O₈ y ajustando el pH a 3 con ZnCO₃.

15.

Unos paneles de acero laminado en caliente decapado y unos paneles de acero galvanizado (recubierto de zinc) se trataron con las soluciones anteriores durante 15 minutos a la temperatura del ambiente. Después de aclarados y secos los paneles se sumergieron en una solución de NaCl al 3 %. Los paneles de acero tratados con la solución que contenía peroxidifosfato mostraron una corrosión sustancialmente menor al cabo de 27 horas de exposición. Los paneles recubiertos de zinc, al cabo de cuatro días de exposición, se vieron atacados aproximadamente en el mismo grado, pero las partes atacadas de los paneles eran escasamente visibles.

20.

25.

30.

Los paneles recubiertos de zinc, tanto los que se habían expuesto a la acción de la solución de NaCl como los que no se habían expuesto, se recubrieron con un es-



malte alquídico para secado al horno, y se secaron en
 horno a 90°C. El esmalte seco demostró una mejor adheren
 cia en los paneles tratados con la solución 4, tanto los
 que se habían expuesto a una corrosión de cuatro días en
 solución de NaCl como los que no se habían expuesto.

5.

EJEMPLO 5

Empleo de peroximonofosfato

Se preparó una solución disolviendo 16,3 gr de
 $K_4P_2O_8$ y 41 gr de ácido fosfórico en 300 cc de agua, ca-
 lentando la mezcla durante 5 horas a 55°C. La mezcla se
 diluyó hasta alcanzar un litro y se ajustó el pH a 2,3
 disolviendo 8,4 gr de $ZnCO_3$. El 95 % del oxígeno activo
 de la mezcla final se encontraba presente en forma de
 peroximonofosfato.

10.

Unos paneles de acero laminado en caliente deca-
 pado y paneles de acero galvanizado se trataron con la
 solución anterior por espacio de 15 minutos a la tempera-
 tura del ambiente. Después de aclarar y secar los paneles
 se sumergieron en una solución de NaCl al 3 %.

15.

Los paneles de acero tratados con la solución que
 contenía peroximonofosfato mostraron una menor corrosión,
 al cabo de 24 horas, que los paneles similares tratados
 con la solución que contenía nitrato descrita en el ejem-
 plo 4, solución E, pero mostraron una mayor corrosión que

20.

unos paneles similares tratados con solución que contenía
 peroxidifosfato, como la descrita en el ejemplo 4, solu-
 ción 4. Los paneles de zinc tratados se esmaltaron y se
 secaron en horno durante dos horas a 90°C. La adherencia
 de la pintura a los paneles tratados con la solución que
 contenía peroximonofosfato era algo mejor que la del panel

25.

30.



386484

tratado con solución E.

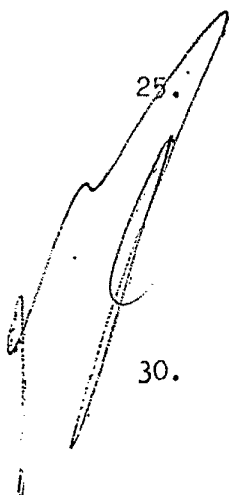
5. El tratamiento de otras superficies metálicas distintas al zinc, como pueden ser las de magnesio y aluminio, demuestran alcanzar mejoras similares relativas a la adherencia de la pintura a la superficie, cuando se fosfatiza con las soluciones perfeccionadas del invento.

10. Los ejemplos se han simplificado para ilustrar las ventajas que ofrece el invento. En la práctica industrial, se añadirían aditivos tradicionales tales como agentes umectantes y cantidades muy pequeñas de cobre, para mejorar el manejo de las soluciones. No obstante, estas adiciones no son esenciales para alcanzar los resultados mejorados descritos en la presente memoria.

- NOTA -

15. 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
20. constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 15 de diciembre de 1969, bajo el número Ser. No. 885.370, 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, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES UTILES PARA LA FOSFATIZACION DE METALES; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento de obtención de composiciones útiles para la fosfatización de metales, caracterizado



386484



porque comprende añadir a soluciones ácidas acuosas, que consisten esencialmente en iones fosfato e iones zinc, de 1 a 50 gr por litro de iones peroxifosfato.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una relación de peroxifosfato a fosfato comprendida entre 1 a 10 y 1 a 1.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una relación de peroxifosfato a fosfato comprendida entre 1 a 5 y 1 a 2.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peroxifosfato es predominantemente peroxidifosfato.

15. 5ª.- Procedimiento de obtención de composiciones útiles para la fosfatización de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 FEB. 1971

Madrid
EMC CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
e. s. Firmado: F. Hernández Ruiz