

404597

404597

PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 453/72

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN REVESTIMIENTO
DE CONVERSION DE FOSFATO DE CINC SOBRE UNA SUPERFICIE
METALICA.

Solicitante SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, resi-
dente en 40 & 42, Rue Chance MILLY, 92 CLICHY,
Francia.

Int. Cl.²: C23 F

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la formación de un revestimiento de conver-
sión de fosfato de cinc que conviene como base para el
acabado ordinario y en particular como base para el aca-
bado por electrodeposición de una superficie metálica

5.



como el acero. El objeto de la invención es el de permitir la formación de un revestimiento de conversión de fosfato de cinc fino, regular y delgado que presente buenas propiedades anti-corrosión al mismo tiempo que conserva una buena adherencia tras el acabado, en particular tras el acabado por electrodeposición.

- 5.
- Las soluciones ordinarias destinadas a la formación de un revestimiento de conversión de fosfato de cinc se componen principalmente de fosfato monocincico al cual se ha mezclado como acelerador uno o varios de los compuestos clorato, nitrito, nitrato, derivado nitrado orgánico. Además, se añade ordinariamente a estas soluciones diversos agentes de quelación orgánicos o minerales como el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido málico,
- 10.
- 15.
- 20.
- el ácido polifosfórico, el fosfato de glicerol, el ácido etileno diamino tetraacético o el ácido nitrilotriacético y sus sales para formar un revestimiento delgado y fino. Sin embargo, algunos de estos agentes de quelación no han dado los resultados deseados como consecuencia de las dificultades ensayadas para controlarles y también de una formación de revestimiento insuficiente.

- En el procedimiento descrito anteriormente, se trata de obtener un revestimiento de conversión de fosfato de cinc fino y de buena calidad por una mezcla de constituyentes de soluciones de tratamiento seleccionados como convengan particularmente. Por el contrario, algunas patentes publicadas japonesas, alemanas y americanas presentan procedimientos según los cuales se obtiene una solución de base o de complemento apropiadas para estas soluciones de tratamiento ajustando las proporciones en la
- 25.
- 30.

404597

- 3 -



- solución de tratamiento, por ejemplo fijando una relación ponderal de $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{ClO}_3$ ó de $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{ClO}_3$ para la solución destinada a la formación de un revestimiento de conversión de fosfato de cinc con clorato como acelerador. Por ejemplo, la patente alemana nº 752.142 recomienda limitar la relación ponderal de $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{ClO}_3$ de la solución de base a $1 : 3,5 - 4,5 : 0,1 - 12$. La patente alemana nº 747.085 recomienda limitar la relación anterior a $1 : 1,6 - 6,8 : 0,012 - 0,75$. El contenido en cinc, el contenido en P_2O_5 y el contenido en ClO_3 por litro son respectivamente de 4 a 8,5 g, 13,5 a 27 g y 1 a 3 g. La patente japonesa nº 10.471 - 1957 recomienda limitar la relación ponderal $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{ClO}_3$ a $1 : 0,30 - 0,60$ y propone utilizar esta solución a la vez como solución de base y como solución de complemento, lo que presenta ventajas marcadas. En otros términos, las dos primeras patentes (alemanas) ponen el acento sobre la relación entre Zn , P_2O_5 y ClO_3 , mientras que la última patente (japonesa) declara que es la relación entre P_2O_5 y ClO_3 la que determina el comportamiento de la solución de tratamiento. La relación de P_2O_5 y ClO_3 es la que estas tres patentes señalan de importancia. En todas estas soluciones, la cantidad de cinc es grande con relación a P_2O_5 . Como consecuencia, el revestimiento de conversión que migra se mezcla inevitablemente con la película superior que será afectada en un sentido desfavorable por el primero de estos productos. Se deduce que las soluciones obtenidas por este procedimiento no convienen como soluciones de revestimiento por conversión para el acabado por electrodeposición.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La solicitante ha estudiado los puntos siguientes teniendo en cuenta los inconvenientes de las técnicas anteriores indicadas más arriba:

5. 1) ¿es deseable reducir al mínimo la cantidad de cinc que afecta en un sentido desfavorable el acabado, en particular el acabado por electrodeposición. Una reducción del contenido en cinc afectará en un sentido desfavorable el comportamiento del propio revestimiento de conversión de fosfato de cinc, y cual es el límite de esta reducción?
10.

2) ¿se pueden obtener efectos deseables regulando solamente la relación del cinc y del ácido fosfórico que son los constituyentes principales?

15. 3) ¿es práctico regular la relación del cinc y del ácido fosfórico tomando como referencia la concentración de PO_4 , que es normalmente utilizada con fines industriales. Esto comporta inconvenientes con relación al procedimiento al P_2O_5 de los ejemplos anteriores dados más arriba?

20. 4) ¿es posible obtener un revestimiento delgado y fino sin utilizar un agente de quelación, que es de hecho la fuente de numerosas dificultades?

25. Como consecuencia de los estudios efectuados sobre los puntos anteriores, la solicitante ha intentado reducir considerablemente los inconvenientes de las patentes anteriores indicadas más arriba y producir un revestimiento de base que tenga el comportamiento deseado ajustando la relación ponderal de $Zn : PO_4$ a 1 : 12 - 110, y mejor a 1 : 20 - 100. En otros términos, la invención proporciona respuestas satisfactorias a los puntos 1) a 4) re-
30.

404597

- 5 -



duciendo el cinc con relación al PO_4 y regulando su relación. La solicitante ha obtenido los resultados siguientes, que contrastan con la teoría y la práctica de las técnicas conocidas precedentemente:

5. 1) el revestimiento de base obtenido por la presente invención es fino y regular a pesar de una reducción considerable del cinc. Al mismo tiempo, las deterioraciones del acabado, en particular del acabado por electrodeposición, pueden reducirse considerablemente reduciendo la cantidad de cinc.

10. 2) 3) la relación de Zn y de PO_4 puede regularse fácilmente y de forma práctica en comparación con la de Zn y de P_2O_5 .

15. Además, no es necesario regular la cantidad de un acelerador, como ClO_3 , en función de la cantidad de cinc y de ácido fosfórico o de la de ácido fosfórico. En otros términos, en el caso del tratamiento del acero, por ejemplo, se puede añadir un acelerador en una cantidad suficiente para eliminar por oxidación el ión ferroso que migra cualquiera que sea la relación del cinc (Zn) y del ácido fosfórico (PO_4). Como consecuencia, es fácil obtener el equilibrio deseado en una solución.

20. 4) Se puede obtener un revestimiento delgado y fino simplemente por una reducción considerable del cinc.

25. No es necesario utilizar agentes de quelación. Como consecuencia, es extremadamente simple regular las características de la solución.

30. La razón por la cual el procedimiento de tratamiento de la invención da estos resultados notables no es evidente. Sin embargo, se supone que estos resul-



- tados proceden de las causas siguientes. Una de estas causas es que el contenido en cinc de la solución de tratamiento de la invención es extremadamente débil con relación a la de las soluciones de tratamiento anteriormente conocidas. Por ejemplo, en el tratamiento del acero, la cantidad absoluta de fosfato de cinc insoluble que se produce normalmente en forma de una composición de revestimiento es reducida, y al mismo tiempo una parte del fosfato de cinc es reemplazada por hierro. Resulta que la solución es rica en hierro, que el peso del revestimiento es reducido de forma considerable y que el revestimiento es fino y regular. Si el peso de un revestimiento disminuye y si se puede obtener una película fina, la resistencia eléctrica en la interfase durante el acabado por electrodeposición disminuye. Como consecuencia, se considera que se puede formar una película muy adherente en el transcurso de las reacciones de electrodeposición transitorias. El revestimiento de fosfato de cinc obtenido por el procedimiento de tratamiento de la invención es rico en hierro y resiste mejor al ácido que las soluciones anteriormente conocidas. Como consecuencia, esto reduce el grado de migración del revestimiento cuando el pH de la interfase se desplaza del lado ácido durante el acabado por electrodeposición. Como consecuencia, la cantidad de revestimiento de base que se mezcla con la película y las reacciones de ambos son reducidas, lo que disminuye notablemente la degradación de las propiedades de la película.

- Los puntos siguientes se han confirmado en lo que se refiere a la resistencia al ácido. Añadiendo uno

404 597 - 7 -



- o dos de los iones Ni, Mn o Ca más resistentes a los ácidos en la relación de 0,1 a 0,5 g/l a la solución utilizada en la invención, el comportamiento de la película puede mejorarse de una forma notable, y el grado de migración de la película, de anti-corrosión, de adherencia del revestimiento (aptitud a la flexión) durante el acabado por electrodeposición pueden mejorarse notablemente. Se ha podido confirmar que este procedimiento permite obtener una solución para la formación de una película de base excepcional.
- 5.
- 10.

- Para hacer resaltar la diferencia entre la solución utilizada en la invención y la de las técnicas anteriores en lo que se refiere a la cantidad de cinc y la relación ponderal Zn : PO₄, se ha transformado la relación Zn : P₂O₅ = 1 : 6,8 de la patente alemana nº 747.085, que recomienda la cantidad menor de cinc con relación al P₂O₅, en comparación con otros procedimientos, en la relación de Zn : PO₄. El resultado es Zn : PO₄ = 1 : 9,1, lo que indica que la cantidad de Zn es más elevada que la relación de Zn más elevada (Zn : PO₄ = 1 : 12) permitida por la presente invención. Esto muestra claramente como la cantidad de cinc exigida por la presente invención es pequeña.
- 15.
- 20.

- La diferencia en la relación de Zn a PO₄ está indicada concretamente anteriormente en términos de concentración de la solución de tratamiento de fosfato de cinc (PO₄ = 10 - 20 g/l) utilizada industrialmente. Las gamas de contenido en cinc están indicadas a continuación para PO₄ = 10 g/l. Hay una neta diferencia entre las dos.
- 25.
- 30.



| | presente invención | patente alemana nº 747.085 |
|---------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Cantidad de cinc | 0,091 - 0,833 g/l | 1,097 - 4,18 g/l |

En lo que se refiere a la cantidad de acelerador, ClO_3 por ejemplo, basta utilizar tanto ClO_3 como sea preciso para eliminar por oxidación el ion ferroso que migra, en el caso del tratamiento del acero. Se ha encontrado por experiencias que la cantidad de acelerador necesaria era independiente de la relación de éste al ácido fosfórico. En otros términos, la cantidad de acelerador está determinada por la superficie a tratar por unidad de volumen de solución de tratamiento. Experiencias han mostrado que la cantidad de ClO_3 puede ajustarse a 0,1 g/l o más. Cuando la concentración de ClO_3 es pequeña o la superficie a tratar es grande, se pueden obtener los resultados deseados aumentando la concentración de ClO_3 ó utilizando además NO_2 . Igualmente es eficaz utilizar NO_3 con ClO_3 .

Se debe añadir un metal alcalino (Na , NH_4 , etc.) a la solución de tratamiento de la presente invención para neutralizar la porción de PO_4 excedente de la cantidad de ácido libre necesaria.

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

EJEMPLO 1

Composición de la solución de tratamiento:

| | |
|---------------------------------------|----------|
| H_3PO_4 (75 %) | 0,39 g/l |
| $\text{Zn} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 1,19 " |
| NaH_2PO_4 | 11,30 " |

404597

- 9 -

- 6 JUN



| | |
|--------------------|----------|
| NaClO ₃ | 0,20 g/l |
| NaNO ₂ | 0,15 " |
| agua | el resto |

5. La relación ponderal Zn : PO₄ en la solución de tratamiento anterior es de 1 : 33. Se calienta esta solución de tratamiento a 55-60°C y se la pulveriza durante 2 minutos sobre una placa de acero propio que se ha desengrasado y decapado. Se la calienta a continuación por una corriente de aire caliente a 100-110°C durante 3 minutos.
10. Resulta un revestimiento de fosfato de cinc rico en hierro, fino, regular, y fuertemente adherente, que pesa 1,4 g/m², que se forma en la superficie de la placa de acero.

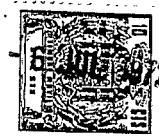
15. Las condiciones de tratamiento y el comportamiento de las películas de fosfato de cinc formadas en los ejemplos 2 a 4 son casi idénticas a las del ejemplo 1. La descripción de los ejemplos siguientes se limitará por tanto a la composición de la solución de tratamiento, a la relación ponderal Zn : PO₄ y al peso de la película.

20. EJEMPLO 2

Composición de la solución de tratamiento:

| | | |
|-----|---|---------|
| | H ₃ PO ₄ (75 %) | 0,4 g/l |
| | Zn (H ₂ PO ₄) ₂ | 0,4 " |
| | NaH ₂ PO ₄ | 12,0 " |
| 25. | NaClO ₃ | 0,1 " |
| | NaNO ₂ | 0,15 " |
| | NaNO ₃ | 1,0 " |
| | NaCl | 2,0 " |
| | Ni (NO ₃) ₂ | 0,6 " |

30. En la solución de tratamiento anterior, Zn: PO₄



= 1 : 100.

El peso de la película formada por la solución de tratamiento anterior es de $1,1 \text{ g/m}^2$.

EJEMPLO 3

5. Composición de la solución de tratamiento:

| | | |
|-----|---------------------------------------|----------|
| | H_3PO_4 (75 %) | 0,39 g/l |
| | $\text{Zn} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 0,8 " |
| | NaH_2PO_4 | 11,6 " |
| | NaClO_3 | 3,0 " |
| 10. | NaCl | 2,0 " |
| | agua | el resto |

En la solución de tratamiento anterior, Zn :

$\text{PO}_4 = 1 : 50$.

15. El peso de la película formada por la solución de tratamiento anterior es de $1,2 \text{ g/m}^2$.

EJEMPLO 4

Composición de la solución de tratamiento:

| | | |
|-----|---------------------------------------|----------|
| | H_3PO_4 (75 %) | 0,4 g/l |
| | NaH_2PO_4 | 11,3 " |
| 20. | $\text{Zn} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 1,19 " |
| | NaClO_3 | 0,3 " |
| | NaCl | 2,0 " |
| | NaNO_3 | 2,0 " |
| | para-nitrofenol | 0,5 " |
| 25. | agua | el resto |

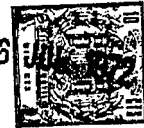
En la solución de tratamiento anterior Zn :

$\text{PO}_4 = 1 : 33$.

El peso de la película formada por la solución de tratamiento anterior es de 14 g/m^2 .

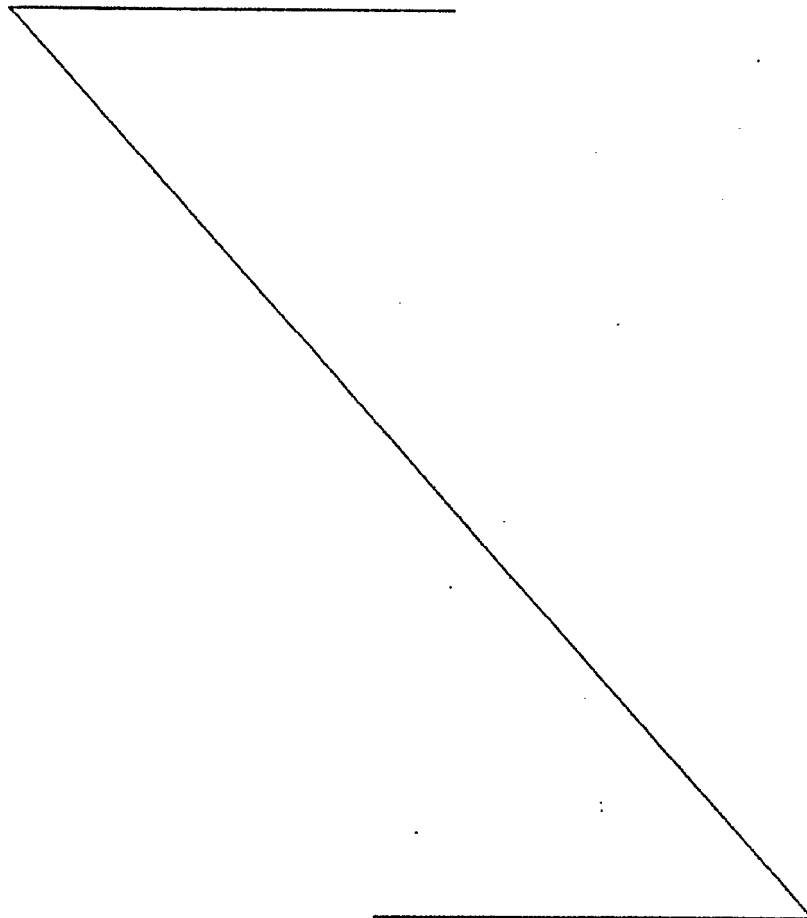
30. En la tabla siguiente, el revestimiento de ba-

404 597



- 11 -

- se de fosfato de cinc obtenido con las soluciones de tratamiento en la gama de la invención se compara con los obtenidos con soluciones de tratamiento fuera de esta gama. La tabla muestra igualmente las influencias de las diferencias sobre el acabado por electrodeposición y sobre el acabado final. La tabla siguiente muestra netas diferencias entre soluciones caracterizadas por $Zn : PO_4 = 1 : 10$ o menos (fuera de la gama de la presente invención) y las caracterizadas por $Zn : PO_4 = 1 : 20$ ó más (en la gama de la presente invención) en lo que se refiere al peso de las películas de base, el grado de migración (%) de las películas de base durante la electrodeposición así como las restantes propiedades.
- 5.
- 10.



404597

Cualidades de los revestimientos de conversión formados por las soluciones utilizadas en la presente invención y otras soluciones y su influencia sobre el acabado por electro-deposición (revestimiento inferior) y el acabado final

| An : PO 4 | Peso de la película de fosfato de cinc | Aspecto exterior | Dimensiones de los granos de los cristales | Grado de migración de la película durante la electrodeposición | Anticorrosión tras el acabado por electrodeposición | Adherencia tras acabado final (flexión 180º) |
|-----------|--|------------------|--|--|---|--|
| 1 : 3,6 | 2,9 g/m ² | blanco grisáceo | grandes | 20 % | 3 mm | exfoliación |
| 1 : 5,4 | 2,5 " | " | medios | 15 " | 2 " | exfoliación local |
| 1 : 10 | 1,7 " | negro grisáceo | pequeños | 7 " | 0,5 " | fisuras solamente |
| 1 : 20 | 1,5 " | " | finos | 5 " | 0 " | " |
| 1 : 30 | 1,4 " | " | " | 4 " | 0 " | " |
| 1 : 50 | 1,2 " | " | " | 3 " | 0 " | " |
| 1 : 100 | 1,1 " | " | extremadamente finos | 2 " | 0 " | " |



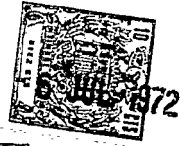
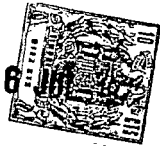
404597

72

404597

Cualidades de los revestimientos de conversión
formados por las soluciones utilizadas en la
presente invención y otras soluciones y su influen-
cia sobre el acabado por electro-deposición
(revestimiento inferior) y el acabado final

| An : PO ₄ | Peso de la película de fosfato de cinc | Aspecto exterior | Dimensiones de los granos de los cristales | Grado de ción de película dur electrodición |
|----------------------|--|------------------|--|---|
| 1 : 3,6 | 2,9 g/m ² | blanco grisáceo | grandes | 20 % |
| 1 : 5,4 | 2,5 " | " | medios | 15 " |
| 1 : 10 | 1,7 " | negro grisáceo | pequeños | 7 " |
| 1 : 20 | 1,5 " | " | finos | 5 " |
| 1 : 30 | 1,4 " | " | " | 4 " |
| 1 : 50 | 1,2 " | " | " | 3 " |
| 1 : 100 | 1,1 " | " | extremadamen te finos | 2 " |



404597

| Grado de migración de la película durante la electrodeposición | Anticorrosión tras el acabado por electrodeposición | Adherencia tras acabado final (flexión 180°) |
|--|---|--|
| 20 % | 3 mm | exfoliación |
| 15 " | 2 " | exfoliación local |
| 7 " | 0,5 " | fisuras solamente |
| 5 " | 0 " | " |
| 4 " | 0 " | " |
| 3 " | 0 " | " |
| 2 " | 0 " | " |

404597

- 13 -



A) solución de tratamiento de conversión

$\text{PO}_4 = 10 \text{ g/l}$ $\text{NaClO}_3 = 0,3 \text{ g/l}$

$\text{NaNO}_2 = 0,15 \text{ g/l}$

La relación de Zn a PO_4 está precisada en la

5. tabla precedente.

B) acabado por electrodeposición (revestimiento de base)

pintura: pintura de electrodeposición epoxiester gris
(para automóviles).

contenido en materias no volátiles = 13 %.

10. condiciones de electrodeposición: 240 V, 3 minutos, 28°C

recocido: 165°C, 30 minutos - Espesor de la película:

25 micras.

C) revestimiento medio, acabado final

acabado al horno utilizando una pintura melamina al-
quilo en condiciones normales.

15.

espesor de la película: 35-40 micras (tanto para el
revestimiento medio como para el acabado final) (es-
pesor total de la película comprendiendo la película
de electrodeposición = 90 - 100 micras).

20. D) anti-corrosión tras acabado por electrodeposición y
revestimiento de base:

tras la electrodeposición, se traza sobre la pelícu-
la un rasguño en cruz, y se vaporiza con agua salada
al 5 % durante 240 horas. La anti-corrosión está in-
dicada por la anchura de expansión (en mm) de la pe-
lícula a lo largo del rasguño.

25.

E) adherencia del revestimiento final.

Está indicada por el estado de la película cuando
una placa de acero que ha recibido la electrodeposi-
ción, el revestimiento medio y el revestimiento final,

30.



se curva a 180° utilizando como mandrin un vástago de acero de 6 mm de diámetro.

- El procedimiento de tratamiento nuevo simple y notablemente eficaz de la invención conviene particularmente para el tratamiento previo a la electrodeposición de una superficie metálica en un sistema de producción de masa en la industria automovil, etc.

N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Japón con el nº 49295/71 de 6 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN REVESTIMIENTO DE CONVERSION DE FOSFATO DE CINCO SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA; caracterizandose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la formación de un revestimiento de conversión de fosfato de cinc sobre una superficie metálica, caracterizado porque comprende aplicar sobre la superficie metálica una solución en la que la relación ponderal Zn a PO_4 es de 1 : 12 - 100.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación ponderal Zn : PO_4 es de 1 : 20 - 100.

30. *pey*

404597

- 15 -



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agregan a la solución de 0,1 a 0,5 g/l de iones Mn, Ni o Ca.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica la solución sobre la superficie metálica por pulverización.
- 5.
- 5.- Procedimiento para la formación de un revestimiento de conversión de fosfato de cinc sobre una superficie metálica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 10.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 JUL. 1972

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

kg

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Ri Ri Ekmadq La Gasta Escafadas
[Handwritten signature]