

407 138

29 S



407 1-

memoria descriptiva

Int. Cl.: C 23F

CLASE DE
REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Ferro-Chemie Dr. Erich Kussmann KG.

- sociedad alemana -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

3000 Hannover-Hainholz (Alemania)
Voltmerstr. 79.

OBJETO

" Procedimiento para la protección de superficies de
- hierro y acero. "

INVENTOR

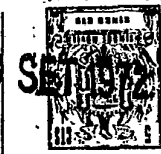
Dr. Erich KUSSMANN, - alemán -

PRIORIDAD

Solicitud patente alemana No. P22 29 603.3 del 19 de
Junio de 1972.

407 138

29



- 1 -

1 El invento es un procedimiento para la protección -
de superficies de hierro y acero. Se basa en el conocimiento
de que tal protección puede alcanzarse por el enlace químico
de iones metálicos en estas superficies. El mismo resuelve es
5 te problema de impedir la formación de óxido en superficies -
de hierro y de acero, porque a estas superficies se les quita
el caracter metálico por recristalización. Una recristaliza--
ción sólo tiene sentido cuando las nuevas formaciones obteni-
das son estables. Como, sin embargo, con excepción de la sal
10 de Mohr que, por razón de su composición, no es utilizable co
mo protección contra el óxido, no se conocen compuestos esta-
bles de hierro-II, tiene que producirse un compuesto de hie--
rroIII.

15 La solución del problema propuesto consiste en re--
cristalizar las superficies a proteger por revestimiento inme
diato, formador de película con compuestos conteniendo iones
de fosfatos, así como iones de potasio en leuofosfatitos -
epictáticamente unidos, por crecimiento entre sí y con las su-
perficie.

20 En especial, por reacciones de iones de fosfato y -
iones de potasio con iones de hierro de la superficie a tra--
tar, con unión de crecimiento del plano de la red, de la su-
perficie de hierro, se recristaliza en fostato de hierro-III
25 básico, conteniendo potasio de la fórmula $(K, H) Fe_4 (OH)_4 -$
 $(PO_4)_3 \cdot 6 - 7 H_2O$.

30 Las nuevas formaciones que crecen epictáticamente,
es decir reactivamente con orientación de textura o acimutal,
se obtienen en varias fases, de las que la primera es de natu

407138

29 SET 1954



- 2 -

1 raleza dendrítica, pero las subsiguientes están constituidas
con densidad de superficie y de modo prácticamente libre de
poros.

5 Las células elementales de las nuevas formaciones
se ordenan de tal modo que sus puntos de reja se ordenan en
la reja de iones del hierro. En contraposición a los procedi-
mientos convencionales, conocidos de fosfatización, en que
fosfatos de zinc, de manganeso y otros fosfatos como capas
10 más o menos compactas, en general compuestas de entramados
amontonados de cristalitas individuales, no unidos entre sí,
desde gruesamente hasta finamente cristalinos, se producen
aplicaciones, que se adhieren sólo físicamente, es decir en
base de su gran superficie, en el invento se trata de una rees-
15 tructuración de los iones de hierro en fosfato de potasio-hie-
rro-III en una profundidad de un promedio de 2-3 micras.

También en las sustancias activas empleadas se dife-
rencia el procedimiento de los procedimientos convencionales
generalmente unidos a baños acuosos, de fosfatización. Mien-
20 tras que para las fosfatizaciones convencionales se emplea
ácido fosfórico libre en solución acuosa, en este procedimien-
to pueden utilizarse, tanto compuestos, que contienen ácido
fosfórico libre, como también aquellos que, sólo bajo determi-
nadas condiciones previas, liberan iones de fosfato, como por
ejemplo, ésteres parciales del ácido fosfórico, compuestos a
25 modo de sales del ácido fosfórico, compuestos aditivos conte-
niendo ácido fosfórico, como por ejemplo monoetilanilinfosfa-
to, etc. Han demostrado ser aceleradores de reacción los com-
puestos aditivos a modo de sal del ácido fosfórico, contien-
30 do grupos amino, como por ejemplo, ácido carbamidofosfórico,

407 138

29 SET 1972



- 3 -

1 como componente alifático o monoetilanilinfosfato, como compo
nente aromático. El ácido carbamidofosfórico, que hasta ahora
no se había utilizado para el empleo en la técnica de trata--
5 miento de superficie, sino que encontraba su empleo esencial-
mente como medio lavador posterior ácido para tejidos, como -
medio auxiliar para la preparación de especialidades cosméti-
cas, por ejemplo, aguas faciales, como medio enjuagador al la
var el cabello, etc., y para completar ácidos de degustación
10 en limonadas, tiene además la ventaja de la tolerancia con -
textiles y, por lo tanto, puede emplearse preferentemente don
de las superficies de acero protegidas contra el óxido según
este procedimiento entran en contacto con tejidos, por ejem--
plo, en marquesinas, paraguas, botes plegables, etc.

15 Una mejora del invento consiste en que las superfi-
cias se tratan con un gel, que contiene ácido ortofosfórico,
sales metálicas del ácido metabórico y compuestos que emiten
potasio.

20 Otra ventaja consiste en que los objetos se tratan
con un gel, que contiene pinturas en base de resinas alquídicas,
resinas de epóxido, ésteres de epóxido o aceites.

También es ventajoso que los objetos se traten con -
un gel, que contiene un compuesto del ácido fósforico a modo
de sal, conteniendo aminogrupos.

25 También ha resultado ser útil, que los objetos sean
tratados con un gel que, de manera conocida en sí, contienen
medios oxidantes como anhídrido de ácido crómico respectiva--
mente cromato potásico.

30 El nuevo procedimiento, como ya se ha mencionado, en
contraposición a las fosfatizaciones convencionales, no tiene

407138

29 SET 1972



- 4 -

1 que ir unido al medio acuoso. La recristalización de las su-
perficie a proteger se efectúa también en el medio anhídrico
En contraposición a la fosfatización conocida, aquí tiene el
ión de fosfato una doble función. No sólo se utiliza inmedia-
5 tamente para la reacción deseada, sino también para aumentar
la oferta necesaria para la reacción de Fe^{3+} . Los iones de
fosfato, aún en cantidades de trazas, tienen influencia muy -
considerable sobre la rapidez de la oxidación de $Fe(OH)_2$.
Por lo tanto, les corresponde aquí a los iones de fosfato la
10 misión de un factor alineador de reja y estabilizador contra
los productos de oxidación, que puedan presentarse.

Como donadores de potasio pueden emplearse, tanto -
los compuestos conocidos de potasio, como también aquellos -
compuestos, que contienen el potasio,meramente en enlace ceo-
15 lítico, es decir con entrega del potasio conservando su estruc-
tura original, o bien aquellos que sólo en su disociación de-
jan libre el potasio. La utilización de tales compuestos es -
incluso recomendable, ya que así de un modo regular y dosifi-
cado sólo se pone a disposición la cantidad de potasio, que -
20 realmente se necesita para la reacción. Por ello se evitan -
eventuales efectos secundarios indeseados, como pueden mani-
festarse en presencia de compuestos de potasio. Una oferta de
potasio demasiado elevada ocasionaría una oferta demasiado pe-
queña de Fe^{3+} por un medio de reacción insuficientemente áci-
25 do. La oferta suficientemente alta de Fe^{3+} , sin embargo, es
condición previa para la deseada recristalización de la super-
ficie. Un eventual defecto de potasio es totalmente inócuo, -
ya que también en el obtenido fosfato de potasio-hierro-III -
está enlazado ceolíticamente el potasio, es decir que se en-
30

407 138

29



- 5 -

1 cuenta en las ocuiedades de las células elementales, y la estructura de la célula elemental también se conserva al no existir potasio.

5 Un compuesto técnicamente aprovechable de esta clase es muscovita, que se ofrece por razón de su estructura foliar de todos modos para el aprovechamiento en revestimientos protectores contra el óxido.

10 En la duración de la reacción los componentes participantes en la misma tienen que mantenerse sobre la superficie a tratar, lo que se consigue del modo más simple porque estos componentes se elaboran dentro de una dispersión. Como la reacción no está atada a la existencia de agua, los componentes pueden mezclarse en materiales de pintura usuales en el comercio de la más distinta procedencia, de modo que, por lo tanto
15 la recristalización y la aplicación de pintura de los objetos a tratar puede aplicarse en una/etapa de trabajo. Las pinturas de tal modo modificadas no pierden sus propiedades generales y pueden aplicarse como es usual, por ejemplo, por rociado, untado, inmersión, inundación, etc.

20 Para la ejecución de este procedimiento han dado buenos resultados las siguientes dispersiones:

ejemplo 1: 15% de monoetilnililfosfato

20% de muscovita

20% de material de relleno

25

10% de medio gilizador

Resto agua o disolvente orgánico.

Ejemplo 2: 15% de ácido carbomidofosfórico

20% de dihidrógenofosfato de potasio

30

20% de material de relleno

407138

29

SEP



- 6 -

1

10% medio gelizante

Resto agua o disolvente orgánico.

Ejemplo 3: 15% de ester parcial de ácido fosfórico como por ejemplo, di-butilfosfato, isopropilfosfato, laurilfosfato.

5

20% de muscovita

20% de material de relleno

10% de material gelizante

Resto agua o disolvente orgánico.

10

Ejemplo 4: 25% de sal potásica del butilfosfato

10% de muscovita

20% de material de relleno

10% de medio gelizante

Resto agua o disolvente orgánico.

15

Las mezclas anteriormente mencionadas se agregan aproximadamente en 5% de peso a pinturas en base de resinas alquídicas, resinas de melamina, éster de epóxido, resinas de epóxido, resinas modificadas de aceite, aceite, resinas acrílicas, resinas de silicona, etc., independientemente de si esta pintura es físicamente secante, aminendurecible, ácidamente endurecible o termoendurecible.

20

Para garantizar una humectación uniforme de las superficies, se recomienda la adición de humectantes adecuados. Las sales potásicas de los ésteres parciales de ácido fosfórico son adecuadas como medios humectantes.

25

Las mediciones de dureza han dado por resultado que las superficies de acero tratadas según el procedimiento, con una dureza de partida de aproximadamente 170 kp/mm^2 , después de terminada la recristalización presentan una dureza de hasta

30

407 138

29



- 7 -

1 475 kp/mm^2 . Esta elevada dureza de las nuevas formaciones, que
resulta por el recrecimiento epictático con la base metálica -
en el metal en su extensión y, por lo tanto, no son frágiles,
ocasiona una alta protección contra lesiones mecánicas. Una me
5 jora del invento consiste en que a las mezclas mencionadas en
los ejemplos precedentes se les hace una adición de 5-15% de -
sales metálicas del ácido bórico. Los resultados de medición -
de dureza han demostrado que, por esta adición de metaborato,
el metal puede endurecerse debajo de las nuevas formaciones.

10 En presencia de ácido bórico libre se forma del meta
borato, el anhídrido de ácido metabórico (B_2O_7). Esto influye
sobre el crecimiento y la cantidad del leucofosfatito formado,
en el sentido de una considerable densidad del recrecimiento -
y, por lo tanto, un endurecimiento de la superficie.

15 La adición de dicromato potásico ocasiona la oxida--
ción de los ferroiones en ferriones y sirve al mismo tiempo -
como soporte de potasio para la formación de los leucofosfati-
tos.

20 El recrecimiento epictático del leucofosfatito con -
la superficie de hierro resulta por su orientación. Los cantos
de las células elementales del leucofosfatito pueden ordenarse
sin fuerza de tal modo que los puntos de reja del leucofosfati
to se ordenan dentro de la reja de iones del hierro. Como los
tetraedros de fosfato están orientados hacia los centros de -
25 los cantos de la célula elemental del leucofosfatito, se encuen
tra debajo de cada ión de fósforo, cargado formalmente de modo
positivo quíntuplemente, un átomo de hierro. El fósforo induce,
por razón de su densidad de carga, en este átomo de hierro, por
30 la deducción de electrones, una carga positiva. Sobre esta car

407 13829 SET. 1972



- 8 -

1 ga inducida ejerce el tetraedro de fosfato, cargado de modo -
triplemente negativo, una fuerte atracción.

Ejemplo:

5 Para la ejecución del nuevo procedimiento ha dado -
buenos resultados la siguiente dispersión:

15% de ácido ortofosfórico

15% de sales metálicas del grupo de álcali, por ejem-
plo dihidrógenofosfato de monopotasio.

15% de sales metálicas del ácido metabórico.

10 25% de medios gelizantes

30% de agua o de disolvente orgánico

15 Otra mejora del invento reside en el conocimiento -
de que el crecimiento epictático de la capa de leucofosfatito
en su grosor de capa, por aumento de la oferta en hierro triva-
lente, puede reforzarse claramente, lo que en la práctica ocu-
rre por utilización de un fuerte medio oxidante, tal como se -
representa por el ejemplo por el anhídrido de ácido crómico.

20 Las chapas, tratadas en su superficie, según el nue-
vo procedimiento, se suspendieron en una duración de ensayo de
7 días en:

1.) Agua destilada,

2.) Agua destilada con suministro de aire.

3.) Solución de sal común al 3%

25 Después de la terminación del ensayo resultó que so-
bre todas las chapas la capa protectora de cristal estaba total-
mente intacta y por ello la superficie del hierro no permitía
observar ninguna traza de óxido, mientras que chapas de prueba,
expuestas a las mismas condiciones de ensayo, con a) fosfato -
30 de hierro bivalente y b) fosfato de zinc terciario presentaron

407138



- 9 -

1 considerables oxidaciones.

El subsiguiente examen microscópico de las chapas de prueba con superficie reforzada no presentó ninguna modificación de la capa de cristal frente al estado antes del comienzo del examen.

5 Por la recristalización de la superficie de hierro en eluocofosfatitos se impide la oxidación inferior de capas protectoras de un modo eficaz y duradero. La alta dureza de la superficie recristalizada ofrece protección contra lesiones mecánicas. La duración de superficie, la protección contra el óxido y la pintura se aplican en una etapa de trabajo, por lo que al lado de las ventajas técnicas se alcanza una extraordinaria economía.

15 - N O T A -

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

20 1.- Procedimiento para la protección de superficies de hierro y acero caracterizado porque para el enlace químico de sus iones metálicos, estas superficies se recristalizan por revestimiento inmediato formador de película con compuestos conteniendo iones de fosfato, así como iones de potasio, en leuocofosfatitos, que se recrecen epictáticamente entre sí y con las superficies.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las superficies se tratan con un gel, que contiene ácido ortofosfórico, sales metálicas del ácido metabólico y compuestos, que ceden potasio.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2

30

407138

29 SET 1972



- 10 -

1 caracterizado porque los objetos se tratan con un gel, que con-
tiene pinturas en base de resinas alquídicas, resinas de epóxi-
do, ésteres de epóxido o aceites.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 -
caracterizado porque los objetos se tratan con un gel que con-
tiene un compuesto conteniendo grupos amino del ácido fosfóri-
co.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 -
caracterizado porque los objetos se tratan con un gel que, de
manera conocida, contiene medios de oxidación como anhídrido -
de ácido crómico, respectivamente dicromato de potasio.

6.- Procedimiento para la protección de superficies
de hierro y acero.

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva.

Consta la presente memoria de diez hojas foliadas y -
escritas a máquina por una sola de sus caras.

MÁDRID

29 SET 1972

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo: Francisco del Pozo

25

30