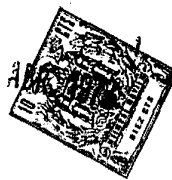


413767



413767

PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 108/73.

Fe. 21-4-75

Int. Cl.²: C23 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN REVESTIMIENTO
DE FOSFATO SOBRE UNA SUPERFICIE DE HIERRO, ACERO, -
CINCO O ALUMINIO

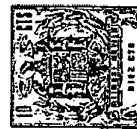
Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, resi-
dente en 51, rue Pierre, 92111 CLICHY, Francia.

En la patente británica nº 828.916, se describe un procedimiento de obtención de un revestimiento de fosfato sobre una superficie de hierro, de acero, de cinc o de aluminio que consiste en tratar la superficie por una

5. solución ácida acuosa que contiene unos iones de fosfato,

413767

- 2 -



5. un agente de oxidación, cinc y calcio en proporciones precisas. Se ha descubierto que el hecho de fosfatar de esta manera, en presencia a la vez de cinc y de calcio, da unos revestimientos de fosfato muy finos y uniformes. Aunque se puedan utilizar numerosos agentes de oxidación, citados en la patente mencionada, es usual poner el procedimiento en práctica en presencia de nitrito. Dicho procedimiento se describe en la patente británica nº 1.040.020.

10. Cuando se opera en presencia de nitrito, el procedimiento tiene como inconveniente que no resulta práctico remontar el nitrito al mismo tiempo que se efectúa el remontaje del resto de la solución de revestimiento y, así pues, es necesario efectuar un remontaje separado de nitrito. Además, por el hecho de su inestabilidad, la concentración en nitrito disminuye bastante rápidamente de modo que la concentración en nitrito del baño presenta necesariamente fluctuaciones considerables en curso del proceso sino se efectúa un remojo casi continuo de nitrito, lo que no resulta práctico. El procedimiento tiene igualmente como inconveniente presentar un riesgo de formación importante de lodos.

15. La Entidad solicitante ha descubierto ahora que si se elegía de modo apropiado la acidez y el contenido de la solución, era posible obtener el nitrito in situ, de modo continuo, a partir de nitrato y que, haciendo esto, no solamente se evitaba el inconveniente de tener que efectuar un remojo separado de nitrito sino que se reducía igualmente el riesgo de una formación importante de lodos y se obtenían mejores revestimientos.

20. Las soluciones utilizadas, según la invención para revestir superficies metálicas, son unas soluciones ácidas -

30.



acuosas que contienen cinc, calcio, nitrato y fosfato y eventualmente otros ingredientes. Las soluciones deben contener de 2 a 20 g/litro de cinc, de 1 a 25 g/litro de calcio, de 20 a 150 g/litro de nitrato (NO_3) y de 3 a 20 g/litro de fosfato (PO_4). Además, la relación ponderal de cinc a calcio debe estar comprendida entre 0,2 y 10 y la proporción de la solución en ácido total debe ser de al menos 30 puntos. Además, la relación de nitrato a fosfato debe ser al menos de 2 y, si está comprendida entre 2 y 5, la relación de puntos de ácido total a puntos de ácido libre debe estar comprendida entre 5 y 8, y si la relación de nitrato a fosfato es superior a 5, es preciso entonces que la relación de puntos de ácido total a puntos de ácido libre esté comprendida entre 7 y 36.

15. Cuando se mantiene esta solución a una temperatura de al menos 55°C durante la puesta en práctica de un procedimiento de fosfatación, hay autogeneración de nitrito a una velocidad suficiente para servir de agente de oxidación en el procedimiento. Aunque la patente 1.040.020 citada indique gamas muy extensas de concentraciones para cada uno de los ingredientes y para el ácido total, de hecho, ninguna de las composiciones particularmente descritas en la patente corresponde a las gamas de concentración indicadas por la Entidad solicitante como esenciales y ninguna de las composiciones presenta las ventajas que tienen las composiciones utilizadas en la presente invención.

25. En las composiciones utilizadas en la presente invención, es preferible que la relación ponderal de cinc a calcio esté comprendida entre 0,25 y 1. Las proporciones preferibles son: para el cinc de 5 a 15 g/litro, para el calcio de 8 a 18 g/litro, para el nitrato de 30 a 100 g/litro y para

413767

- 4 -



el fosfato de 4 a 16 g/litro.

5. La relación máxima de nitrito a fosfato es normalmente de 10 aproximadamente aunque, en algunos casos, pueda ser tan elevada como 12. El mínimo es a menudo de 3,5 y, mas habitualmente, de 4 o 5. Los puntos de ácido total máximo son habitualmente de 60 aproximadamente, aunque este valor pueda ser mas elevado. Sin embargo, cuando este valor es mas elevado, el fosfato de calcio tiene cada vez mas tendencia a secarse de la solución.
10. La solución puede contener un poco de niquel y/o de cobalto en una proporción de 0 a 2 g/litro y puede igualmente contener un poco de magnesio, por ejemplo de 0,5 g/litro.
15. Lo mejor, para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, consiste en sumergir el artículo metálico a revestir en la solución, manteniendo a la vez la solución a una temperatura de al menos 55°C. La temperatura de la solución no es habitualmente superior a 85°C y es preferible mantenerla a un valor de 65 a 75°C aproximadamente. El tiempo de inmersión puede ser, por ejemplo, de 1 a 30 minutos
20. y, preferentemente, de 3 a 10 minutos aproximadamente. En lugar de sumergir los artículos en la solución, se les puede revestir con rodillo, con pincel o con esponja, o se puede vertir la solución sobre los artículos.
25. En curso de utilización, la solución deberá experimentar un remontaje de vez en cuando y, por el hecho de la presente invención, es posible efectuar el remontaje por adición de una mezcla de remontaje única que contiene todo el cinc, calcio, fosfato y nitrato necesarios y, preferentemente también, la acidez libre apropiada para mantener el baño
- 30.



utilizado a su composición inicial. El compuesto químico utilizado para el remontaje será habitualmente mas rico en cinc y en fosfato que la composición inicial y mas fuerte en ácido libre.

5. He aquí las gamas de concentraciones preferibles para una solución de trabajo y de remontajes para esta solución.

	<u>Solución de trabajo</u>	<u>Remontaje</u>
10. NO_3/PO_4	de 2,5 a 5,0	de 0,3 a 1,5
Cinc/Calcio	de 0,4 a 1,0	de 2 a 8
Acido total/Acido libre	de 7 a 8	de 3 a 4

A continuación se indicarán las cantidades utilizadas en dos soluciones de trabajo A y B y en las soluciones de remontaje utilizadas para ésta.

15.

	<u>Solución de trabajo</u>		<u>Remontaje</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
NO_3/PO_4	4	2,8	0,45	1,1
Cinc/Calcio	0,5	0,9	2,5	6,5
Acido total/Acido libre	8	7	3,5	3,3

20.

Las superficies metálicas que pueden ser mejormente revestidas por las soluciones son una superficie de acero, de hierro y de cinc, así como de aleaciones que contienen proporciones predominantes de hierro o de cinc. Sin embargo, las superficies de aluminio, comprendidas las aleaciones que contienen principalmente aluminio o cualquier asociación de metales, pueden igualmente ser tratadas, particularmente cuando la solución contiene un poco de fluoruro, por ejemplo de 0 a 10 g/litro.

- 25.
30. A fin de cebar la formación de nitrito, es general-

413767

- 6 -



mente deseable añadir un poco de nitrito a la solución al comienzo de la operación. La proporción puede ser, por ejemplo de 0,1 a 0,3 g/litro y, mas habitualmente, es de 0,15 g/litro aproximadamente, medida en NO_2 .

5. Se pueden preparar las soluciones de trabajo descritas anteriormente ya sea disolviendo aisladamente los ingredientes en agua, o bien disolviendo un concentrado en agua. Los concentrados preferibles son los que tienen un contenido tal que cuando se les diluye o se les disuelve en agua, añadiendo eventualmente un ácido y añadiendo cualquier nitrito necesario para cebar el proceso, dan una solución de trabajo tal como se ha definido anteriormente. Así pues es preferible que el concentrado contenga de 2 a 20 partes de cinc, de 1 a 25 partes de calcio, de 20 a 150 partes de nitrato y de 3 a 20 partes de fosfato, y presente una relación de cinc a calcio comprendida entre 0,2 y 10 y una relación de nitrato a fosfato de al menos 2 y a menudo de al menos 3,5 y, habitualmente, de al menos 4 ó 5, y presente igualmente una proporción en ácido total así como una relación de ácido total a ácido libre tales como se han definido anteriormente. Para obtener una mejor solubilidad, el concentrado puede presentar igualmente una relación de ácido total a ácido libre mas pequeña que la necesaria para el baño de trabajo y se puede ajustar la relación por adiciones de álcali cuando se prepara el baño.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. El cinc y el calcio se pueden introducir en la solución bajo la forma de cualquier compuesto soluble en la solución y cuyo anión no perjudique al revestimiento con ayuda de la solución. Tal es así, por ejemplo, que el cinc y/o el calcio pueden ser introducidos en forma de nitrato y/o de -



fosfato.

El procedimiento de revestimiento según la invención es preferentemente puesto en práctica de modo que el peso de revestimiento obtenido sea de 2 a 6 g/m².

5. Aquí se determinan los puntos de ácido total titulando una muestra de 10 ml por NaOH N/10 con fenol ftaleina como indicador y los puntos de ácido libre por titulación de una muestra de 10 ml por NaOH N/10 con azul de bromofenol como indicador.

10. Los ejemplos no limitativos siguientes son dados a título ilustrativo de la invención. Los ejemplos 1 y 2 son unos ejemplos según la invención, mientras que el ejemplo 3 es un ejemplo comparativo. Se preparan cada una de las soluciones utilizadas en los ejemplos 1 y 2 disolviendo simplemente un concentrado en el que están presentes todos los ingredientes de la solución, en las proporciones precisadas para la solución.

15. EJEMPLO 1

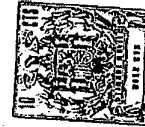
20. Se desengrasan unas placas de acero en un baño alcalino acuoso clásico, durante 5 minutos, a 70°C, se las enjuaga con agua y se las sumerge en el baño siguiente:

	Zn	8,0 g/litro
	Ca	16,0 g/litro
25.	NO ₃	60,0 g/litro
	PO ₄	15,0 g/litro
	Acido total	40 puntos
	Acido libre	5 puntos
	Temperatura	70°C

30. Se efectúa una adición inicial de 0,25 g/litro de

413767

- 8 -



5. nitrito de sodio. Se obtienen, en 3 minutos, unos revestimientos de fosfato excelentes, de grano fino, de $2,6 \text{ g/m}^2$. Después de haber tratado $0,4 \text{ m}^2/\text{litro}$ de solución, la calidad de los revestimientos permanece constante y la proporción en nitrito permanece a $0,15 \text{ g/litro}$ de NO_2 sin otra adición de nitrito de sodio.

EJEMPLO 2

Se trata una segunda serie de placas como en el ejemplo 1, a excepción de que el baño al fosfato contiene:

10.

Zn	13,7 g/litro
Ca	9,5 g/litro
NO_3	52,7 g/litro
PO_4	5,3 g/litro
Acido total	39,0 puntos
Acido libre	1,2 punto
Temperatura	70°C

15.

20. Se efectúa una adición inicial de $0,3 \text{ g/litro}$ de nitrito de sodio. Se obtienen, en 3 minutos, excelentes revestimientos de grano fino, de $6,2 \text{ g/m}^2$. Después de haber tratado $0,4 \text{ m}^2/\text{litro}$, la calidad del revestimiento permanece excelente y la proporción en nitrito se mantiene sin otra adición.

EJEMPLO 3

25. Se trata una tercera serie de placas como en el ejemplo 1, a excepción de que el baño a fosfato no es preparado según la invención y contiene:

30.

Zn	4,54 g/litro
Ca	3,15 g/litro
NO_3	13,1 g/litro



	PO ₄	19,0 g/litro
	Acido total	42,5 puntos
	Acido libre	11,2 puntos
5.	Temperatura	70°C

Se efectúa una adición inicial de nitrito de 0,3 g/litro de nitrito de sodio, pero para conservar la proporción deseada, se deben efectuar adiciones después de haber tratado 0,1 m²/litro y a intervalos de tiempos frecuentes luego.

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 citadas 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 Gran Bretaña con fecha 17 de abril de 1972, bajo el número 17606/72, 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 PARA LA OBTENCION DE UN REVESTIMIENTO DE FOSFATO SOBRE UNA SUPERFICIE DE HIERRO, ACERO, CINCO O ALUMINIO; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de un revestimiento de fosfato sobre una superficie de hierro, acero, cinc o aluminio, caracterizado porque se trata la superficie con ayuda de una solución ácida acuosa que comprende de 2 a 20 g/litro de cinc, de 1 a 25 g/litro de calcio, de 20 a 150

30.

m/c

413767

- 10 -



5. g/litro de nitrato (NO_3) y de 3 a 20 g/litro de fosfato (PO_4) y que tiene una proporción en ácido total de al menos 30 puntos, una relación ponderal cinc/calcio comprendida entre 0,2 y 10 y, una relación nitrato/fosfato de al menos 2 y en la que, cuando la relación nitrato/fosfato está comprendida entre 2 y 5, la relación de puntos de ácido total a puntos de ácido libre está comprendida entre 5 y 8 y, cuando la relación nitrato/fosfato es superior a 5, la relación de puntos de ácido total a puntos de ácido libre está comprendida entre 7 y 36, a una temperatura de al menos 55°C .
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza una solución que contiene de 5 a 15 g/litro de cinc, de 8 a 18 g/litro de calcio, de 30 a 100 g/litro de nitrato y de 4 a 16 g/litro de fosfato, estando comprendida la relación cinc/calcio entre 0,25 y 1.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la proporción en ácido total de la solución utilizada es inferior a 60 puntos.
20. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación nitrato/fosfato de la solución utilizada es inferior a 10.
25. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución que contiene hasta 2 g/litro de níquel y/o hasta 2 g/litro de cobalto.
30. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución que contiene hasta 5 g/litro de magnesio.
- 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución

mE

413767

- 11 -



que contiene hasta 10 g/litro de fluoruro.

5. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la superficie es una superficie de hierro, acero o cinc, y porque la solución está exenta de fluoruro.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la superficie es de aluminio, de cinc, de hierro, de acero o de cualquier asociación de estos metales y la solución contiene fluoruro.

10. 10ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 65 y 75°C.

15. 11ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa el tratamiento durante 3 a 10 minutos.

12ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera de modo que el peso de revestimiento obtenido sea de 2 a 6 g/m².

20. 13ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden de 0,1 a 0,3 g/litro de nitrito a la solución al comienzo de la operación.

25. 14ª.- Procedimiento para la obtención de un revestimiento de fosfato sobre una superficie de hierro, acero, cinc o aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 16 ABR. 1973

SOCIETE CONTINENTALE PARKER

cmle

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Firmado: L. Gómez Ferrández