



PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 777/73

AI 423723 760416 C23F 7/08  
423723

Int. Cl.:	C23F
-----------	------

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE FOSFATACION DE METALES.-

---

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

---

La invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de fosfatación de metales, en particular el hierro, el cinc, el aluminio y sus aleaciones, utilizando soluciones ácidas filmógenas de fosfatos que contienen oxidantes como acelerador.

5.



Los procedimientos de fosfatación con formación de capa, en particular los que se basan en el fosfato de cinc y que, llegado el caso, utilizan también otros cationes formadores de capa, se utilizan en la práctica a gran escala.

5. Los baños de fosfatación contienen generalmente oxidantes, que reducen de manera importante la duración mínima de la fosfatación. Entre los aceleradores por oxidación más utilizados en la técnica, citaremos los nitratos, los nitritos, los cloratos y, en particular, las mezclas de estos últimos. Frecuentemente se aportan al baño en forma de sales alcalinas.
10. De los otros muchos aceleradores por oxidación que han sido descritos en la literatura, solamente los aceleradores peroxidados, como el peróxido de hidrógeno, los perboratos y otras persales tienen todavía una cierta importancia técnica. Pero casi siempre se utilizan en asociación con los otros oxidantes más comunes.

15. Entre los oxidantes, se utiliza generalmente toda una serie de aditivos distintos de los baños, por ejemplo para actuar sobre el peso de capa de los revestimientos formados o para mejorar la aptitud de la solución para la formación de capa.
- 20.

25. Las aguas de enjuague y las aguas residuales de las instalaciones de fosfatación contienen pues, según la composición de los baños utilizados, una cantidad mayor o menor de sustancias que pueden ejercer una influencia nociva en el ambiente y por consiguiente necesitan un cuidadoso tratamiento ulterior, que a menudo es muy costoso. Es pues de desear que puedan remediarse los inconvenientes que, a este respecto, presentan los procedimientos ordinariamente utilizados en la práctica, sin renunciar por ello a una gran
- 30.



velocidad de fosfatación y a una buena formación de los revestimientos deseados.

5. La invención suministra un procedimiento de aplicación de revestimientos de fosfato sobre metales, en particular el hierro, el cinc, el aluminio y sus aleaciones, utilizando soluciones acuosas ácidas filmógenas de fosfatos que contienen como aceleradores oxidantes, caracterizado por el hecho de que se ponen las superficies en contacto con una solución que contiene iones fosfatos, cationes formadores de capa y un acelerador de peróxido, que está prácticamente exenta de constituyentes que dan sales hidrosolubles por neutralización de la solución con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y que se mantiene en este estado.
- 10.

15. Los productos químicos utilizados, para la preparación y la subida del baño de fosfatación, se escogen pues de manera tal que en el baño de fosfatación entren únicamente aniones y cationes que, cuando se neutraliza la solución con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , conducen a sales poco solubles o insolubles.

20. Como cationes formadores de capa, los iones cinc convienen muy particularmente al procedimiento según la invención. La solución contienen preferentemente al menos otra especie de cationes formadores de capa. La concentración de iones cinc y, llegado el caso, de otros cationes puede escogerse según la capa deseada, y es convenientemente de
25. 0,5 a 60 g/l. El contenido de cinc es preferentemente de 0,5 a 20 g/l. La concentración de los otros cationes en el baño puede ser de 1 mg/l a 50 g/l aproximadamente, según la naturaleza de los cationes utilizados. Como otros cationes, se pueden utilizar en particular iones de calcio, cuyo contenido preferentemente es de 120 mg/l a 50 g/l aproximadamente.
- 30.



5. Si se utilizan también iones de níquel, su concentración es preferentemente de 5 a 1.000 mg/l. Otros cationes utilizables y las cantidades recomendadas son, por ejemplo: Cu (1 - 30 mg/l); MN (100 mg/l - 5 g/l); Li (40 mg/l - 20 g/l); CO (5 - 1000 mg/l); Pb (1 - 100 mg/l); Cd (0,5 - 20 g/l); y Mg, Sr, Ba (120 mg/l - 50 g/l).

10. El contenido del fosfato del baño es al menos tal que todos los cationes se encuentran en forma de fosfato primario, y la cantidad de  $P_2O_5$  libre sea tal que el baño se encuentre en equilibrio de fosfatación o muy cerca del mismo.

15. Como aceleradores peroxidados puede utilizarse en particular el  $H_2O_2$ . Pero también se puede acudir a los perfosfatos, percarbonatos y el ozono. El contenido de acelerador peroxidado del baño conviene que sea de 5 a 150 mg/l, preferentemente de 30 a 120 mg/l, calculados en  $H_2O_2$ .

20. Como el baño de fosfatación debe estar y permanecer lo más exento posible de constituyentes que den sales hidrosolubles cuando se neutralizan con  $Ca(OH)_2$ , solo convienen para la preparación y la subida del baño los productos químicos que no aportan iones que conduzcan a estas sales. Por consiguiente no se pueden utilizar compuestos de sodio, potasio y amonio. Los cationes formadores de capa no pueden pues aportarse al baño en forma de nitratos, cloratos, etc... Los oxalatos, sulfatos, fluoruros pueden estar presentes en el baño o ser convenientes.

25. Se puede determinar si los constituyentes del baño son admisibles neutralizando una muestra del baño con  $Ca(OH)_2$  a un pH de 8,5, y determinando después el contenido de sales, aniones y cationes, en el agua sobrenadante. Con la expresión "prácticamente exento de constituyentes que dan sales

30.



- hidrosolubles por neutralización de la solución con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ", se entiende un contenido de sales que no sea muy superior al del agua industrial ordinaria, es decir, que no exceda sensiblemente unos 500 mg/l. Se utilizan preferentemente constituyentes de baño, que después de neutralización con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aportan un contenido suplementario de sales que no supera los 100 mg/l. Es particularmente conveniente que la salinidad después de la neutralización no supere los 50 mg/l.
- 5.
10. Cuando además se quieren evitar las sales introducidas en el baño por el agua industrial, se recomienda utilizar para la preparación y la subida del baño agua totalmente desalinizada.
15. La solución de fosfatación utilizada en el procedimiento de la invención se completa convenientemente con peróxido de forma que se mantenga una concentración de 5 a 150 mg/l, preferentemente de 30 a 120 mg/l, calculados en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
20. El procedimiento es particularmente conveniente si, para mantener la actividad del baño de fosfatación, se añade al mismo, cuando se procede a la subida, al menos una parte de los cationes en forma de óxido, hidróxido, carbonato, hidruro o cualquiera de ellos a la vez. La introducción de estos compuestos en el baño se efectúa preferentemente en forma de solución o de suspensión acuosa o en forma de pasta acuosa. En principio, ciertamente se podría introducir en el baño de la forma anteriormente indicada la cantidad total de los cationes necesarios para la subida, pero es más conveniente y más ventajoso no completar más que una parte de los cationes en forma de óxido o de hidróxido o de carbonato o de hidruro o de sus mezclas, y de completar además con un concentrado fosfórico. El peróxido puede ser completado separada-
- 25.
- 30.



5. mente o también añadirse al concentrado de complemento fosfórico. Para la subida parcial de los cationes, se puede utilizar por ejemplo el carbonato de calcio, el hidróxido de calcio, el óxido de cinc, el hidróxido de cinc, el carbonato de manganeso, el hidruro de calcio y el carbonato de níquel. Preferentemente se utiliza el hidróxido de calcio.

10. En el concentrado de complemento fosfórico que contiene iones cinc, y, llegado el caso otros cationes, fosfato, y, llegado el caso, aniones convenientes y autorizados, la relación molar (cinc + otros cationes):  $P_2O_5$  es preferentemente inferior a 0,8:1. Los otros cationes se cuentan aquí como cationes divalentes.

15. Para el ajuste del baño de fosfatación en cationes y en fosfato, se completa preferentemente con cinc, otros cationes y fosfato en una relación molar (cinc + otros cationes):  $P_2O_5 = (0,9 \text{ a } 2,0): 1$ . La relación molar: otros cationes, se encuentra aquí preferentemente en la gama de 1: (0,01 a 2,3).

20. La anterior recomendación relativa a la subida exige más cationes por  $P_2O_5$  de lo que puede aportarse con el concentrado de complemento preferentemente fosfórico. La diferencia que aparece en los cationes se completa separadamente, como se ha indicado antes, en forma de óxido, hidróxido, carbonato, hidruro o las mezclas de ellos. Se ha mostrado particularmente conveniente, para asumir el baño de fosfatación, la utilización de un concentrado de fosfato de cinc y la introducción además del hidróxido de calcio en el baño en forma de una suspensión acuosa.

30. El procedimiento de la invención puede llevarse a la práctica a temperaturas comprendidas entre la temperatura am-



biente y 80°C. Preferentemente se trabaja a temperaturas inferiores a 60°C. Las piezas que hay que fosfatar pueden ponerse en contacto con la solución de revestimiento de cualquier manera, por ejemplo, por empapado, pulverización, inundación, etc. Preferentemente se efectúa un procedimiento de pulverización.

5.

Para la vigilancia y la subida del baño de fosfatación, se pueden utilizar los dispositivos de control y dosificación conocidos y habituales.

10.

Normalmente, la solución de fosfatación se utiliza en piezas previamente limpiadas. Pero también se pueden añadir al baño de fosfatación sustancias que hace inútil una limpieza previa, como agentes tensoactivos.

15.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja importante de que, con una simple neutralización con compuestos alcalinoterreos, por ejemplo el hidróxido de calcio, todas las sales indeseables que cargan el agua residual se precipitan de las aguas de enjuague obtenidas procediéndose

20.

como se ha descrito, y se separan fácilmente por sedimentación o filtración, y de que las soluciones liberadas de las sustancias sólidas pueden reutilizarse tal como están en circuitos cerrados. Una posibilidad particularmente interesante consiste en el hecho de que el agua de enjuague puede también sufrir un tratamiento ulterior por el procedimiento de la ósmosis inversa, pudiendo devolverse al ciclo el líquido que atraviesa la

25.

membrana, y pudiéndose añadir de nuevo al baño de fosfatación los sólidos retenidos.

El siguiente ejemplo no limitativos se da únicamente a título de ilustración de la invención.

#### EJEMPLO

30.

En una instalación continua de fosfatación por pulve-



- rización, se limpian llantas de acero de automóviles con un agente de limpieza débilmente alcalino que contiene titanio, después se las enjuaga y se las trata por pulverización, en la zona de fosfatación, a una temperatura de 54 a 56°C durante
5. 75 segundos, con una solución que contiene 1,75 g/l de cinc, 7,0 g/l de  $P_2O_5$ , 0,95 g/l de calcio, 0,035 g/l de níquel y 75 ml/l de  $H_2O_2$  (100%). La relación entre ácido libre y ácido total es de aproximadamente 0,07.
10. Para subir el baño, se utiliza un concentrado que contiene un 11,7% en peso de cinc, un 32,5% en peso de  $P_2O_5$  y un 0,044% en peso de níquel. Este último se añade al baño manteniendo un número de puntos de ácido total de 12 a 14. El peróxido de hidrógeno se añade al baño en una cantidad tal que se mantenga en el baño una concentración de  $H_2O_2$  de 50
15. a 100 mg/l  $H_2O_2$ . Además se completa el baño con una suspensión acuosa al 7,5% de  $Ca(OH)_2$  en cantidad tal que la relación molar Zn: Ca:  $P_2O_5$  sea de 0,8: 0,8 : 1 cuando ocurre la subida. Al efectuarse la subida, se mantiene en el baño una relación entre ácido libre y ácido total de 0,06 a 0,08.
20. Para la subida, también se puede añadir  $H_2O_2$  al concentrado de subida, introduciéndolo en el baño al mismo tiempo que este último.
25. A continuación se enjuagan en agua fría las llantas fosfatadas, durante 30 segundos, y después con agua totalmente desalinizada, y se secan. Al mismo tiempo que las llantas de automóvil, se trata también en la instalación chapas de prueba de acero de calidad ST 1405 m siguiendo un procedimiento idéntico.
30. En una producción total de una superficie de 17.862  $m^2$ , se obtienen en las superficies tratadas unos revestimientos



de fosfatos regulares, finos, fuertemente adherentes, con un peso de capa de 0,8 a 1,5 g/m<sup>2</sup>.

5. A continuación se deposita en las piezas fosfatadas, por electroforesis, una capa de fondo de laca negra revistiéndolas con un esmalte ordinario de acabado.

A título de comparación, se tratan otras llantas de vehículos y otras chapas de prueba de la misma manera, pero utilizando en la zona de fosfatación una solución de fosfato de cinc acelerada con nitrato-nitrito de la forma habitual.

10. La prueba de las piezas tratadas en ambas series indica que las piezas fosfatadas según la invención son al menos equivalentes, desde el punto de vista de fosfatación contra la corrosión y de la capa pasivadora para el lacado ulterior, a las piezas tratadas de la forma habitual.

15. La preferencia que se concede al tratamiento efectuado conforme a la invención se basa en el hecho de que, para un resultado de fosfatación al menos equivalente, no se obtienen más que aguas de enjuague que pueden ser sometidas simplemente, desde el punto de vista técnico y económico, a una reutilización total en la instalación.

#### N O T A

25. 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 Francia, con fecha 29 de mayo de 1973, bajo el número P 23 27 304; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constitu-
- 30.



ye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE FOSFATACION DE METALES; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de fosfatación de metales, en particular, el hierro, el cinc, el aluminio y sus aleaciones, utilizando soluciones acuosas ácidas filmógenas de fosfatos, que contienen oxidantes como aceleradores, caracterizado porque las superficies se ponen en contacto con una solución que
10. contiene peróxidos y que está prácticamente exenta de constituyente que den sales hidrosolubles cuando se neutraliza la solución con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y se mantiene en este estado.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como cationes formadores de capa, se utilizan iones de cinc, preferentemente en mezcla con al menos otro tipo de cationes formadores de capa.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se sube el baño de fosfatación con peróxido para mantener una concentración de 5 a 150 mg/l, preferentemente 30 a 120 mg/l, calculados en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
25. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se añade al baño de fosfatación, con ocasión de la subida, al menos una parte de los cationes en forma de óxido, hidróxido, carbonato, hidruro, o cualquiera de ellos a la vez.
30. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se sube el baño de fosfatación con cinc, otros cationes y fosfato en una relación molar (cinc más otros cationes) :  $\text{P}_2\text{O}_5$  igual a (0,9 a 2,0) : 1, encontrándose preferentemente la relación molar cinc: otros
- mC*



caciones en la gama de 1 : (0,01 a 2,3).

6.- Procedimiento de fosfatación de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, -5 ABR. 1974

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.-

J. GOMEZ ACEDO Y ESCOBAR

p. p. Firmado: L. Gaeza Fernández