



nº 429.495

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

Società Accomandita Semplice
FOSFA-COL S.a.s. di A. DAL PANE & C.

entidad italiana, domiciliada en Via
Caselle 11, S. Lazzaro di Savena, Bologna,
Italia, relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS METODOS PARA
FOSFATAR SUPERFICIES METALICAS"

=====

Inventor: Fabrizio Dal Pane

Prioridades: Solicitudes de patente en Italia nos.
3458 A/73 y 3517 A/73 de fechas 31 ju
lio 1973 y 18 octubre 1973, respecti-
vamente.

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para fosfatar la superficie de artículos metálicos (por ejemplo de hierro, zinc, aluminio y similares) para proporcionar un recubrimiento fuertemente adherente al metal de base, el cual recubrimiento es particularmente adecuado para el tratamiento subsiguiente con aceites, lacas y acabados de pintura. El recubrimiento así obtenido proporciona particularmente una excelente base para recibir acabados de pintura cuya aplicación implica técnicas electroforéticas. - - - - -

Esta invención también se refiere a un método de obtención de un baño fosfatante a utilizar en el anterior procedimiento. - - - - -

Se han desarrollado desde hace mucho tiempo varios procesos que proporcionan recubrimientos de fosfatos metálicos relativamente compactos e insolubles y que se adhieren a las superficies de hierro, aluminio o zinc, los cuales procesos comprenden tratar a temperatura ambiente o superior el metal de base por medio de disoluciones que contienen fosfato de manganeso y que tienen un pH predeterminado. Las disoluciones que contienen fosfato de zinc son

aplicadas preferentemente por técnicas de pulverización, mientras que las disoluciones que contienen fosfato de manganeso se aplican más preferentemente por inmersión en las mismas de los artículos metálicos a fosfatar. - - - - -

5. Es también bien conocido añadir a las disoluciones ácidas que contienen fosfatos varios aceleradores cuyo objetivo es disminuir el tiempo de tratamiento. Se ha propuesto cierto número de clases muy diferentes de compuestos y se han utilizado para producir efectos de aceleración. Estos compuestos incluyen agentes oxidantes, tales como nitratos, nitritos, cloratos, cromatos, sulfatos y similares; agentes reductores, tales como hidroxilamina y sus sales, sulfitos y similares; compuestos orgánicos, tales como nitrofenoles, urea y similares, y sales de metales pesados tales como sales de cobre, níquel y cromo. - -
- 10.
- 15.

En los procesos de la técnica anterior, la fosfatación se realizaba a altas temperaturas; posteriormente, sin embargo, las temperaturas de proceso han disminuido progresivamente y en la práctica actual se realizan los procesos de fosfatación denominados "en frío" a temperaturas de alrededor de 21°C. - - - - -

20.

Según una realización específica del proceso en frío que ha entrado en uso comercial con éxito recientemente, se emplea un baño de fosfatación que contiene zinc y manganeso en el cual la relación en peso del manganeso al zinc oscila entre 5 a 50% y preferentemente entre 5 y 20%. La

25.

5. presencia de manganeso mejora la resistencia química del recubrimiento de fosfato sin disminuir apreciablemente su velocidad de formación; por el contrario, el tiempo de formación de un recubrimiento de fosfato que contiene sólo manganeso es mucho más largo que el tiempo necesario para la formación de un recubrimiento de fosfato que sólo contiene zinc, siendo igual el espesor del recubrimiento.--

10. Un acelerador que se utiliza normalmente en una di solución de fosfato de manganeso y zinc es 0,5 gramos/litro de nitrilo sódico; a la disolución pueden añadirse también pequeñas cantidades de iones de hierro y níquel cuya concentración puede variar de 0,001 gramo/litro hasta 0,1 gramo/litro o más. Como fuente de los iones metálicos se utilizan nitratos, fosfatos y sulfatos de níquel y hierro. También pueden utilizarse ácidos orgánicos y sus sales (por ejemplo ácido tartárico y tartratos) en una cantidad de 0,02 a 4 gramos/litro con vistas a obtener recubrimientos de fosfatos más uniformes y compactos. - - - - -

20. Sin embargo, los procesos de fosfatación de hoy día que se basan en el uso, a temperatura ambiente, de di solución de fosfato de zinc-manganeso no son totalmente satisfactorios, especialmente cuando se desea que los artículos fosfatados se sometan a acabado de pintura por medio de técnicas electroforéticas. - - - - -

25. Es de hecho bien conocido que una superficie fosfatada al zinc-manganeso presenta una conductividad anódica

que es inferior a la que tendría si la superficie se hubie-
ra fosfatado con una disolución que contuviera sólo zinc.
Cuando se fosfatan superficies al zinc-manganeso para aca-
bado electroforético de pintura se debe recurrir a altas
5. tensiones y, por consiguiente, a fin de evitar que tengan
lugar en la cuba los temidos fenómenos de coagulación de
la pintura, los vehículos de esta última deben tener una
resistividad adecuadamente alta, lo que va en contra de la
economía de la pintura. - - - - -

10. El hecho de que las superficies metálicas fosfata-
das al zinc-manganeso no pueden garantizar un acabado de
pintura electroforética adecuada se hace evidente cuando,
al someterlos a una etapa de lavado, los artículos metáli-
cos del baño de electrodeposición de pintura presentan las
denominadas exfoliaciones. Los ensayos mecánicos tales co-
15. mo el ensayo de estirado Erichsen, el ensayo de caída de
pesos y similares, pueden demostrar que, después de polime-
rización, la película de pintura depositada electroforéti-
camente no se adhiere suficientemente al metal de base que
se ha fosfatado anteriormente como se ha indicado. - - - -

25. Por ello, es un objetivo de la presente invención
proporcionar un nuevo procedimiento para fosfatar, a tempg
raturas ambiente, artículos metálicos, que supere las ante-
riores desventajas. Debe sobreentenderse que por "tempera-
turas ambiente" se designan temperaturas comprendidas en-
tre unos 20 y unos 35°C. - - - - -

5. Es otro objetivo de esta invención proporcionar un método de obtención de un nuevo baño que contiene fosfato de zinc-manganeso y que se utiliza en el procedimiento de esta invención para obtener un recubrimiento de fosfatos resistente a la corrosión y firmemente anclado al metal de base, formando este recubrimiento una excelente base para el subsiguiente tratamiento con acabados de pintura, particularmente acabados de pintura depositados electroforéticamente. - - - - -

10. Respecto a ello, es otro objetivo de esta invención proporcionar un recubrimiento de fosfatos sobre un metal de base, siendo tal la conductividad eléctrica de este recubrimiento que permita la electrodeposición sobre el mismo de una pintura sin necesidad de elevar la tensión aplicada a valores peligrosos que puedan provocar una electrocoagulación de la pintura en la cuba. - - - - -

20. Estos y otros objetivos que resultarán fácilmente evidentes para los entendidos en esta técnica, se logran por medio de un proceso mejorado para fosfatar superficies de aluminio, zinc y de metales férreos que comprende aplicar, a temperatura ambiente, a la superficie metálica a recubrir, una disolución de fosfato de zinc-manganeso que comprende un acelerador, comprendiendo también la disolución iones cobre, estando comprendida la relación de átomos-gramo de zinc a cobre entre 100 y 1.500 y estando comprendida la relación de átomos-gramo de zinc a manganeso entre 3 y 15. - - - - -

25.

- Se ha hallado sorprendentemente que todas las desventajas presentadas por los procesos de fosfatación de la técnica anterior, en los que se aplica una disolución de fosfato de zinc-manganeso a temperaturas ambiente (es decir unos 20-35°C) sobre superficies metálicas, se superan fácilmente por simple adición de iones cobre a la disolución de fosfatación. Para que sea eficaz, la cantidad de iones cobre puede ser tan baja como de unos 0,1 miligramos/litro de disolución o tan alta como de 30 miligramos/litro de disolución. Se ha hallado que las concentraciones de cobre del extremo inferior de la gama mencionada (es decir de unos 0,1 - 0,5 miligramos/litro) se prefieren especialmente cuando, antes de realizar la etapa de fosfatación, el metal de base se somete a un tratamiento de decapado por medio de ácidos orgánicos y/o sus sales, tales como ácido láctico, cítrico, tartárico, sus sales o mezclas:
- 5.
- 10.
- 15.

- Debe sobreentenderse que la naturaleza de la fuente específica de cobre no es relevante para lograr los resultados deseados. Por consiguiente, puede utilizarse cualquier sal de cobre, tanto inorgánica como orgánica, siendo el único requisito el que la sal de cobre sea soluble en un medio ácido acuoso tal como una disolución cuyo pH se mantiene a un valor de 0 a 6,9 por medio de ácido nítrico o fosfórico, sin provocar que tengan lugar reacciones secundarias por las cuales el cobre precipita como compuesto insoluble. Las sales de cobre adecuadas incluyen: cloruro cuproso y cúprico, acetato de cobre, sulfato de cobre-am-
- 20.
- 25.

nic, cloruro de cobre-amonio, fluoroborato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, acetilacetato de cobre y similares. - - - - -

5. La acidez libre de la disolución se mantiene adecuadamente a un valor de unos 0,1 a 0,5. - - - - -

10 Según una realización preferida del procedimiento de esta invención, el acelerador se elige del grupo compuesto por nitratos, nitritos y cloratos. Cuando se utiliza un clorato como acelerador, la relación de átomos-gramo de cloro a fósforo está adecuadamente comprendida entre 0,10 y 0,20 y la relación de átomos-gramo de zinc a manganeso está comprendida entre 5 y 15. Se ha hallado que, bajo estas condiciones, aumenta notoriamente la velocidad de formación del recubrimiento de fosfato, de modo que el periodo de tiempo necesario para la formación del recubrimiento
15. baja a menos de 1,5 - 4,5 minutos, tiempo medio que se requiere cuando se utilizan nitratos y nitritos como aceleradores. Cuando se emplean nitratos y nitritos, la relación de átomos-gramo de nitrógeno a fósforo es aproximadamente 1:3.
20. - - - - -

La disolución puede comprender además iones hierro, estando preferentemente comprendida la relación de átomos-gramo de hierro a cobre entre 1 y 3. - - - - -

25. La disolución se aplica preferentemente por técnicas convencionales de pulverización. - - - - -

Se dan a continuación los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención pero que no deben limitarla. A menos que se especifique de otra forma, las concentraciones se expresan como átomos-gramo/litro de disolución. - - - - -

5.

Ejemplo I

Se preparó una disolución que contenía los siguientes elementos: - - - - -

10.	N,	$3,27 \times 10^{-2}$
	Mn,	$1,09 \times 10^{-2}$
	P,	$9,93 \times 10^{-2}$
	Fe,	$1,00 \times 10^{-4}$
	Zn,	$4,53 \times 10^{-2}$
	Cu,	$3,00 \times 10^{-4}$

15. A esta disolución se le añadieron 0,4 g/litro de ácido 2,3-dihidroxi-butanodioico. Se extrajeron cierto número de muestras de la disolución, de 10 cc cada una, y se titularon entonces con NaOH 0,1N utilizando verde de bromo cresol y fenolftaleína como indicadores, para medir la acidez libre y total. Los valores de acidez fueron de 1,6 y 16,7, respectivamente. - - - - -

20.

Por adición de 0,52 g/litro de NaOH, se hizo que la acidez libre de la disolución disminuyera a 0,3, mientras que la acidez total se ajustó a un valor de unos 15.

La relación de acidez total a acidez libre fue por ello de 50. - - - - -

5.

A la disolución se le añadió entonces una cantidad de 0,6 a 1,2 g/litro de NaNO_2 como acelerador. La temperatura se mantuvo a un valor no inferior a 21°C y no superior a 31°C . Se trataron entonces un primer juego de planchas de acero con la disolución así preparada. El tratamiento, que se realizó por medio de una pistola de pulverización que desarrollaba en las toberas una presión de $1,5 \text{ kg/cm}^2$, tardó entre 1,5 y 4,5 minutos. - - - - -

10.

Las muestras se habían sometido previamente a un tratamiento de desengrasado por medio de la disolución revelada y reivindicada en la solicitud de patente italiana nº 3569 A/72 presentada el 26 octubre 1972 a nombre del mismo solicitante que el de la presente. - - - - -

15.

Para obtener un recubrimiento de fosfatos aún más uniforme y compacto puede añadirse opcionalmente, a la anterior disolución de fosfatación, un ácido orgánico o sus sales, tal como ácido tartárico o tartratos. - - - - -

Las muestras así tratadas se recubrieron entonces por medio de procesos electroforéticos, con un acabado de pintura que, después de polimerización en un horno, tenía un espesor de 25 micras. - - - - -

Se trataron un segundo juego de muestras de plancha

de acero, para fines de comparación, con una disolución que tenía la misma composición que la disolución indicada anteriormente, excepto que no contenía ion de cobre alguno. - - - - -

5. Estas muestras se acabaron con pintura de la misma forma que el primer juego de muestras. Ambos juegos de muestras se sometieron entonces al ensayo de "velado por sales" ("salt/fog") según el método ASTM B 117-57T. - - -

10. La resistencia al velado por sales de las muestras que se habían fosfatado con la disolución según esta invención resultó ser el doble que la presentada por las muestras tratadas con la disolución libre de cobre. - - -

15. También se observó que la resistencia mecánica del primer juego de muestras era notoriamente superior que la del segundo juego de muestras. - - - - -

Ejemplo II

Se preparó una disolución que contenía los siguientes elementos: - - - - -

20.	N,	$3,27 \times 10^{-2}$
	Mn,	$1,09 \times 10^{-2}$
	P,	$9,98 \times 10^{-2}$
	Fe,	$1,00 \times 10^{-4}$
	Zn,	$4,53 \times 10^{-2}$
	Cu,	$1,75 \times 10^{-4}$

5. A esta disolución se le añadió 0,4 g/litro de ácido 2,3-
-dihidroxitetrahidrofúrico. La disolución se analizó por lo
que se refiere a la acidez libre y total, siguiendo el mis-
mo proceso que es esbozado en el Ejemplo I. La acidez li-
bre se ajustó a 0,3 por adición de 2,6 g/litro de una mez-
cla de aminoalcoholes alifáticos, tales como trietanolami-
na de grado comercial. - - - - -

10. La disolución así obtenida se aplicó a cierto núm-
ro de muestras de plancha de acero siguiendo el mismo pro-
ceso que el esbozado en el Ejemplo I. Se obtuvieron subs-
tancialmente los mismos resultados que en el Ejemplo I. - -

Ejemplo III

Se preparó una disolución que contenía los siguien-
tes elementos: - - - - -

15.	Na	$2,59 \times 10^{-2}$
	Cl	$1,68 \times 10^{-2}$
	N	$5,96 \times 10^{-3}$
	Mn	$2,96 \times 10^{-3}$
	P	$1,02 \times 10^{-1}$
20.	Fe	$6,45 \times 10^{-5}$
	Zn	$3,22 \times 10^{-2}$
	Cu	$5,00 \times 10^{-5}$
	Ni	$5,50 \times 10^{-4}$

clorato sódico que se había añadido a la disolu

ción como acelerador era la fuente de cloro. La disolución se analizó como se indica en el Ejemplo I por lo que se refiere a los valores de acidez libre y total que resultaron ser de 1,6 y 16,7 respectivamente. - - - - -

- 5. La disolución se trató entonces como se indica en el Ejemplo I por adición, primero, de 0,52 gramos/litro de NaOH (acidez libre = 0,3; acidez total = 15; relación de acidez total a libre = 50) y a continuación de 0,6 a 1,2 gramos/litro de NaNO_2 como otro acelerador, al tiempo que se mantenía la temperatura de disolución entre 21 y 35°C. -
- 10.

Opcionalmente puede añadirse a la disolución de fofatación un ácido orgánico o sus sales, tal como ácido tartárico o tartratos. - - - - -

- 15. Se rociaron por pulverización primeras muestras de plancha de acero utilizando la disolución así obtenida y la pistola de pulverización del Ejemplo I. Las muestras se habían sometido previamente a un tratamiento desengrasante por medio de la misma disolución que la utilizada en el Ejemplo I. El tratamiento de pulverización tardó entre 1,2 y 3 minutos. - - - - -
- 20.

Las muestras se acabaron entonces con pintura por técnica electroforética. El recubrimiento de pintura, después de polimerización en un horno, tenía un espesor de 25 micras.

Estas muestras se ensayaron por lo que se refiere a

5. la resistencia al velado por sales (método ASTM B 117-57 T) y a la resistencia mecánica y los resultados se compararon con los obtenidos ensayando muestras similares que se habían tratado con la misma disolución que la indicada anteriormente, excepto que no contenía iones cobre. La resistencia al velado por sales de las muestras que se habían tratado con la disolución que contenía cobre era el doble que la de las otras muestras que presentaban también inferior resistencia mecánica. - - - - -

10.

Ejemplo IV

Se preparó una disolución que contenía los siguientes elementos: - - - - -

	Na	$2,59 \times 10^{-2}$
	Cl	$1,68 \times 10^{-2}$
15.	N	$5,96 \times 10^{-3}$
	Mn	$2,69 \times 10^{-3}$
	P	$1,02 \times 10^{-1}$
	Fe	$6,45 \times 10^{-5}$
	Zn	$3,22 \times 10^{-2}$
20.	Cu	$2,91 \times 10^{-5}$
	Ni	$5,5 \times 10^{-4}$

25. Después de analizar la disolución por lo que se refiere a la acidez libre y a la total, la acidez libre se ajustó al valor de 0,3 por adición de unos 2,6 gramos/litro de una mezcla de alcoholes alifáticos tales como trie



tanolamina de grado comercial. - - - - -

Esta disolución se utilizó para fosfatar cierto número de muestras de plancha de acero, siguiendo el proceso del Ejemplo I. Se obtuvieron resultados excelentes similares a los del Ejemplo I. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10.

1.- Perfeccionamientos en los métodos para fosfatar superficies metálicas, de aluminio, zinc y metales féreos, que comprende aplicar, a temperatura ambiente, a la superficie metálica a recubrir, una disolución ácida de fosfato de zinc-manganeso que comprende un acelerador, caracterizados porque dicha disolución comprende iones cobre en una cantidad de 0,1 a 30 miligramos/litro de disolución. - - - -

15.

20.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la relación de átomos-gramo de zinc a cobre está comprendida entre 100 y 1.500 y la relación de átomos-gramo de zinc a manganeso está comprendida entre 3 y 15. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la acidez libre de la disolución se



mantiene a un valor de unos 0,1 a 0,5. - - - - -

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el acelerador se elige del grupo compuesto por nitratos, nitritos y cloratos. - - - - -

5. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el acelerador es un clorato, la relación de átomos-gramo de cloro a fósforo está comprendida entre 0,10 y 0,20 y la relación de átomos-gramo de zinc a manganeso está comprendida entre 5 y 15. - - - - -

10. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque la disolución comprende además iones hierro, estando comprendida la relación de átomos-gramo de hierro a cobre entre 1 y 3. - - - - -

15. 7.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS METODOS PARA FOSFATAR SUPERFICIES METALICAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 31 JUL. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol