

442113

CONCEDIDA

30 NOV. 1976
C23F

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HUECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt (Main) 80 (República Federal Alemana) por "PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR Y FOSFATAR SUPERFICIES METALICAS".

Memoria descriptiva

Para fosfatar la superficie de metales, por ejemplo, hierro y acero, cinc o aluminio, se viene empleando en el último tiempo la llamada fosfatación alcalina, cada vez a mayor escala. Se trabaja con soluciones de fosfatos alcalinos o amoniacales debilmente ácidos, que reaccionan con el metal básico formando los correspondientes fosfatos insolubles. Los capos

5

10 así producidas mejoran la adherencia de barnices, la capa formada sobre hierro y acero consiste en una mezcla de fosfatos y óxidos de hierro, y bajo un barnizado o recubrimiento de material sintético, gozan con una buena protección con-
tra oxidación por debajo de pinturas. Ahora bien, su condi-
15 ción previa para ella que la capa de fosfatación sea de con-
formación uniformemente densa y de espesor suficiente. Por
la general se hacen capas con peso por unidad de superfi-
20 cia de 0,4 a 1 g/m². Frecuentemente contienen los agentes de
la fosfatación aceleradores adicionales, tales como, por ejem-
plo, agentes oxidantes, para reforzar la formación de la capa.
Para que pueda siquiera iniciarse una reacción entre la solu-
25 ción de fosfatación y la superficie metálica, es necesario que
el lugar correspondiente esté limpio, es decir, que no esté
cubierto con una película de grasa o de suciedad. Por ello se
les agregan a las soluciones agentes mojantes y emulgentes, o
bien se emplean agentes de fosfatación que contengan agentes
mojantes y emulgentes.

28 El tratamiento tiene lugar en instalaciones de inmer-
sión o de pulverización, empleándose preferentemente estas
últimas. Usualmente se trabaja con el menos 3 etapas de trata-
miento, a saber:

30 1. Solución de fosfatación con contenido de agente
mojante, Ph45;

2a. Lavado con agua del grifo;

2b. enjuagado con agua totalmente descalcificada, a la que eventualmente se le agrega un agente post-pasivador, por ejemplo, a base de ácido crómico y ácido fosfórico.

35

Mientras para las etapas 1 y 2a se precisan zonas de pulverización totalmente acabadas, con circulación de la solución, se emplea para la etapa 2b frecuentemente tan solo una corona pulverizadora, desechándose el líquido excedente de lavado. Si bien se pueda conseguir de este modo una superficie limpia y pasivada, la capa de fosfato así producida es en cambio de un grueso irregular, no garantizando las partes más delgadas una protección suficiente contra la oxidación por debajo de pinturas. Casi siempre se reconoce la conformación irregular de la capa en su aspecto manchado o en su iridación. Si a la fosfatación sigue un barnizado de una sola mano, son las irregularidades de la capa de fosfato la causa de un aspecto irregular de la superficie barnizada. El motivo de la conformación de espesor distinto de la capa de fosfato, tal como se produce en el procedimiento descrito más arriba, estriba en que la reacción de la fosfatación se pueda iniciar únicamente en los puntos exentos de grasa de la superficie notállica. Ahora bien, en la limpieza se producen tales puntos precisamente en los sitios en que más fácilmente puede ser eliminada la suciedad, bien sea por representar una copa tan solo delgada, o bien porque el chorro de pulverización incide aspe-

40

45

50

55

efectivamente fuerte en el lugar en cuestión. La fosfatación que se inicia aquí, se extiende sobre toda la superficie metálica en la medida en que progresa la limpieza, a condición de que el tiempo de tratamiento sea suficientemente largo. Ahora bien, como en todos los procedimientos de fosfatación alcalina el grueso de la capa aumenta con el tiempo de tratamiento -al menos en los tiempos de tratamiento de pocas minutos de que generalmente se dispone- resulta que el producto de la reacción de fosfatación es de un grueso distinto en las diferentes zonas del material tratado. Sobre este inconveniente sustancial de la fosfatación alcalina ha sido llamado la atención en la bibliografía (por ejemplo, por E. Levin en "Le Phosphatien des métaux", París 1973, pág. 222), pero una solución realmente satisfactoria no ha sido propuesta hasta ahora.

Si el material que va a ser tratado está muy sucio, existe además el peligro de que de la solución de tratamiento cargada entonces fuertemente de suciedad y respectivamente de grasa, se depositan sobre el material fosfatado de tratamiento partículas de suciedad y de grasa sin emulsionar o emulsionadas insuficientemente, que permanecen en el barnizado siguiente. Para evitar este nuevo ensuciamiento, se emplean frecuentemente instalaciones que tienen una zona más con respecto a las instalaciones descritas al principio, y en las que en las dos primeras zonas se trabaja con la misma solución de fosfatación. El orden de sucesión de los etapas del

tratamiento es entonces:

1. Solución de fosfatación con contenido de agente
mojante, pH<6;
- 85 2. solución de fosfatación con contenido de agente
mojante, pH<6;
- 3a. lavada con agua del grifo;
- 3b. aclarada con agua totalmente desalinizada, a la
que eventualmente se le agrega un agente post-
90 pesivador, por ejemplo, a base de ácido crómico
y ácido fosfórico.

Gracias a esta medida se consigue que la cantidad
principal de suciedad se acumula en la zona 1a. De este modo
se evita desde luego el nuevo ensuciamiento, y además se puede
95 utilizar la solución en la zona 2a durante más tiempo sin te-
ner que prepararla de nuevo, pero en cambio no se obtienen de
este modo capas de fosfato uniformemente gruesas. También en
estas instalaciones consiste la etapa 3b frecuentemente tan
solo en una corona pulverizadora, desechándose el exceso de
100 líquido. Las zonas 1a, 2a y 3a trabajan en cambio con circu-
lación de la solución y respectivamente del agua de lavado
(en 3a bajo afluencia de agua nueva).

En la primera etapa del tratamiento se ha venido
utilizando ya también exclusivamente una solución neutra de
105 agentes mojantes no iónicos, sin fosfato (solicitud de paten-
te alemana publicada y examinada nº 1.446.431); ahora bien,

el poder de limpieza de tales soluciones es en ausencia del
fosfato considerablemente inferior, para la misma concentración de
agentes mojantes. Aparte de esto, las soluciones de agentes mo-
110 jantes no iónicas, oxentas de sales, tienen una propensión re-
forzada a formar espumas, sobre todo en concentraciones altas,
por lo que apenas si pueden ser empleadas en instalaciones de
pulverización para el tratamiento de metales. Cantidades gran-
des de agentes mojantes supeoran además, al ser arrojadas a
115 la segunda etapa, la calidad de la capa de fosfato seca, puen-
to que la eliminación total de dichos agentes mojantes no siem-
pre se consigue en el lavado siguiente con agua fría.

Es conocido ya también el emplear para la limpieza
una solución de fosfatos condensados y de agentes mojantes no
120 ionogénicos (patente austriaca no 196.201). Ahora bien, se ha
comprobado que este procedimiento no puede ser puesto en prác-
tica en una fosfatación alcalina acelerada mediante agentes
oxidantes, puesto que los fosfatos condensados, al ser arroja-
dos en la segunda etapa sobre el material tratado, limpian
125 pero sin lavar, menoscaban allí considerablemente la formación
de la capa, de modo que las capas de fosfato resultan disminu-
da delgado.

Existía por consiguiente el problema de generar ca-
pas irreprochables de fosfatos, a pesar de prescindir de un
130 lavado intermedio.

Ha sido descubierta ahora un procedimiento para

fosfatar superficies de metales con ayuda de soluciones de ortofosfatos, que está caracterizado por el hecho de que las superficies metálicas son tratadas, sin lavado intermedio, en dos etapas sucesivas con soluciones de ortofosfatos, con-
135 teniendo la primera etapa agentes mojanos y presentando un intervalo de pH de 7,1 a 7,8 mientras que la segunda etapa contiene un nitró compuesto y presenta un intervalo de pH de 4,8 a 6,0. Es ventajoso ajustar en la segunda etapa un inter-
140 valo de pH de 4,5 a 5,5. Como nitró-compuestos aromáticos se emplean preferentemente los que posean suficiente hidrosolubilidad, en especial nitró-compuestos ácidos hidrosolubles, por ejemplo, ácido 4-nitrobenzoico, ácido 3-nitrobenzenosulfónico o ácido 4-nitroftálico. El concepto "ortofosfatos" se
145 presenta fosfato acético y los fosfatos de los metales alcalinos, en especial fosfatos sódicos y potásicos. El procedimiento conforme al invento puede ser puesto en práctica en instalaciones tradicionales de fosfatación, con tan solo dos etapas de tratamiento, y proporciona capas de fosfato de conformación uniforme, con excelente protección contra oxidación
150 debajo de pinturas.

El procedimiento de acuerdo con el invento ofrece la posibilidad de poder compensar los intentos de evasión de ortofosfato en la segunda etapa, mediante el arrastre de so-
155 lución procedente de la primera etapa. Por una parte se puede comenzar en las dos etapas con la misma concentración de ortofosfato

fosfato, y de tiempo en tiempo, o bien continuamente, añadir
en la etapa primera la cantidad evadida de detergente (orto-
fosfato y agente mojado). Al mismo tiempo se puede reforzar
160 también la acción limpiadora en la primera etapa mediante la
adición de baratas, por ejemplo, poliboratos. Las pérdidas en
la segunda etapa, originadas por suscusión mecánica, se com-
pensan a este particular por sí mismas. Ahora bien, en la
segunda etapa se produce, como consecuencia de la formación
165 de una capa de fosfato, también otro consumo de fosfato por
la reacción de la formación de la capa, consumo que tiene que
ser resarcido.

Resiento la utilización de una concentración de orto-
fosfato correspondientemente más alta en la primera etapa, se
170 pueda compensar en la segunda etapa este consumo adicional de
fosfato. Para mantener constante en la segunda etapa la compo-
sición del baño de fosfatación, es necesario exclusivamente la
reposición ocasional o continua de aceleradores (nitrocompues-
tos), así como la observancia del valor pH. En este caso depen-
175 de la relación a elegir entre las concentraciones de fosfato
de las dos etapas de manera decisiva de la relación entre la
detergencia mecánica de fosfato y el consumo químico de fosfato.
En el caso de no ser suficiente la reposición de nitrocompues-
tos ácidos empleados como aceleradores para mantener constante
180 el valor pH, se agrega ácido fosfórico libre.

Una ventaja sustancial del procedimiento de acuerdo

con el invento estriba en que el fosfato empleado sea activo en los dos baños, puesto que en la primera etapa el fosfato refuerza la acción limpiadora del agente mojan- te, y después
185 forma en la segunda etapa (a un valor pH más bajo) la capa de fosfato.

En la primera etapa no tiene prácticamente lugar una fosfatación. Es verdad que haciendo descender el valor pH (hasta por debajo de 7,1) se puede conseguir también una
190 fosfatación en la primera etapa. Ahora bien, como en este caso la fosfatación y la limpieza discurren a la vez, no pueden producirse nada más que capas de fosfato manchadas e irregulares.

Por lo general basta en las dos etapas una concentración de ortofosfato de 1-30 g/l, con preferencia de 4-20 g/l.
195 A la solución de la segunda etapa se le pueden agregar también, en una proporción de aproximadamente 0,8 a 1 % del fosfato total (calculada como P_2O_5), fosfatos condensados, con preferencia pirofosfatos, por ejemplo, en el caso de resultar necesario reducir la velocidad de la formación de la capa. También
200 en los fosfatos condensados se emplean preferentemente los compuestos de metales alcalinos y amónicos.

Una vez finalizada la fosfatación, se efectúa el lavado de los objetos fosfatados, de la manera en él conocida.

Como agentes humectantes se pueden utilizar todas
205 las sustancias usuales para la limpieza de metales. Tales como, por ejemplo, aductos de óxido de etileno de alquilfenoles,

alcoholes, ácidos grasos, aminas y amidas; así como sulfonatos de alcano o sulfonatos de alcoholarilo. Para su empleo en instalaciones de pulverización, los agentes mojantes tienen que ser seleccionados de modo que las soluciones de fosfato no formen espuma espesa. Esta condición puede ser satisfecha fácilmente en el procedimiento conforme al invento. Por una parte reduce la presencia de los ortofosfatos la estabilidad de la espuma formada. Por otra parte se puede trabajar con mayores concentraciones sensiblemente más bajas de agentes mojantes, siendo también menor la formación de espuma.

Si en la primera etapa se emplean agentes mojantes no iónicos, repercute de manera favorable el que su punto de turbidez se vé rebajado por la adición de los fosfatos. Ahora bien, como precisamente en las inmediaciones del punto de turbidez se donde existe la máxima acción humectante y limpiadora de agentes mojantes no iónicos (Ullmann, Encyclopaedia der Technischen Chemie, tomo 45, 3ª edición, pág. 334), la adición del fosfato provoca un descenso de la temperatura óptima de trabajo, y una mejora de la acción limpiadora.

El arresto de la solución precedente de la primera etapa, si bien origina una elevación lenta del valor pH de la segunda etapa, puede sin embargo compensarse ésta fácilmente mediante adición del acelerador ácido o de ácido fosfórico, sin que ello origine una variación sustancial de la acción de fosfatación. Por el procedimiento conforme al invento se puede

conseguir también una capa irreprochable de fosfato, incluso en valores pH relativamente altos (de hasta aproximadamente 6,0). Al mismo tiempo debe ser considerado como ventaja el que la velocidad de la formación de la capa dependa tan solo poco del valor pH de la solución.

En principio es posible elevar el valor pH de la primera etapa hasta por encima de 7,0. Ahora bien, entonce aumenta fuertemente en la segunda etapa la adición necesario de acelerador ácido o de ácido fosfórico para mantener constante el valor pH de la segunda etapa. Una reducción del valor pH de la primera etapa hasta por debajo de 7,1 no es razonable, puesto que ya en una gama comprendida entre 6,2 y 7,1 se forman lentamente capas de fosfato. Ahora bien, una formación de capa sobre una superficie no limpia nada más que parcialmente, origina una capa irregular de fosfato. Es sustancial para el procedimiento de acuerdo con el invento que la limpieza y la fosfatación discurren de manera sucesiva.

Una disminución de la temperatura de la primera etapa empeora la acción limpiadora. Una disminución de la temperatura de la segunda etapa origina que resulte más lenta la formación de la capa. En las dos etapas pueden las temperaturas empleadas oscilar entre temperatura ambiente y unas 70° C. Preferentemente se trabaja a 60° C.

La adición de cantidades pequeñas de fosfatos condan

sados disminuye considerablemente la velocidad de formación de la capa. Esto puede representar una ventaja en instalaciones con tiempos largos de tratamiento, a efectos de mantener los pesos de la capa dentro de la gama deseada de 500 a 1000 mg/m². En efecto, pesos de la capa todavía más altos no aportan ninguna ventaja en la protección contra la oxidación debajo de pinturas, empeoran la adherencia de los barnices, y originan un consumo innecesariamente alto de acelerador, así como una mayor formación de espuma. Además impide la adición de fosfatos condensados en pequeñas proporciones la formación de un recubrimiento blanco enjugable sobre la capa de fosfato. Proporciones mayores de fosfatos condensados (< 1 % con relación al P₂O₅ total) originan una reducción tan fuerte de la velocidad de formación de la capa, que las capas de fosfato formadas en la etapa de fosfatación durante los tiempos usuales de tratamiento (1 a 5 minutos) resultan demasiado delgadas para una protección óptima contra la oxidación debajo de pinturas.

Tal como ya ha sido mencionado, la solución de la etapa 10 debe influenciar lo menos posible la fosfatación al ser arrastrada a la etapa segunda. Por consiguiente no contiene fosfato condensado alguno, o bien a lo sumo la misma cantidad que la solución de la segunda etapa, es decir, en cualquier caso < 1 % (con relación al P₂O₅ total).

El procedimiento conforme al invento puede ser

aplicado también con ventaja cuando cada una de las dos etapas, o al menos una de ellas, se puesta en práctica en varias zonas de tratamiento montadas una tras otras. Así, por ejemplo, en una instalación de fosfatación mediante pulverización se puede emplear en la primera zona el detergente conforme al invento en una concentración de 20 g/l, y en una zona siguiente, en una concentración de 5 g/l, seguido inmediatamente por la solución de fosfatación con una concentración de 5 g/l.

Ahora bien, a lo inverso pueden seguir también a una zona de limpieza dos zonas de fosfatación. Siempre no obstante se prescinde de un lavado intermedio con agua.

Ejemplo 1

Chapas de acero en calidad de embutición profunda (St 1304), que se hallaban ensuciadas con grasa precedente del tron de laminación, fueron tratadas por el procedimiento siguiente:

a) 2 minutos de pulverización con una solución caliente a 60°C, a base de

13,16 g/l de Na_2HP_4
6,00 g/l de NaH_2PO_4
0,6 g/l de alcohol de $\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$ hecho reaccionar con 12 moles de óxido de etileno y equivalente con 15 moles de óxido de propileno.

0,24 g/l de sulfonato de alcano de $\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$

El valor pH de la solución preparada con agua del grifo ascendió a 7,1.

370 b) Sin lavado intermedio, seguirse 2 minutos de pulveriza-
ción con una solución acuosa caliente a 60°C, a base de
4,35 g/l de NaH_2PO_4
0,25 g/l de ácido 4-nitrobenzoico
0,35 g/l de fosfato de urea
0,35 g/l de agente mojante aniónico (como en A).

375 El valor pH de la solución recién hecha (preparada con agua
del grifo) ascendió a 9,4.

c) Siguió a continuación un lavado con agua del grifo a tempera-
tura ambiente, y después lavado con agua totalmente desca-
lificada, así como a temperatura ambiente.
380 Los chips secados a continuación ofrecieron un aspecto más
uniforme, cuanto de manchas. El peso de la capa de fosfato
ascendió a 405 hasta 530 mg/m^2 .

Etapa 2

385 Chips de resina de calidad de rotación profunda
(de 7304), que se hallaban encubiertas con grasa procedente
del tren de inclinación, fueron tratadas por el procedimiento
siguiente:

A) 2 minutos de pulverización con una solución caliente a 60°C
a base de

390 6,5 g/l de Ca_2PO_4
2,5 g/l de NaH_2PO_4
0,5 g/l de alcohol de C_{10} - C_{12} hecho reaccionar con 12
ml de ácido de etileno, y seguidamente con
12 ml de ácido de propileno.

0,24 g/l de sulfonato de alcano de $C_{13}-C_{18}$.

335 El valor pH de la solución en agua del grifo ascendió a 7,4.

B) Tratamiento de pulverización de manera correspondiente a la etapa B del ejemplo 1.

340 C) Tratamiento de lavado de manera correspondiente a la etapa C del ejemplo 1. A la solución B) se le agregaron a cada particular repetidamente, a cada caso $\frac{1}{2}$ de su volumen de solución A), para simular la acción de arrastre de partes fuertemente defecadas (incluso habitantes)

Los resultados los muestra la tabla siguiente:

345	1.-6. Adición en cada caso de 10 ml A por litro de B	Valor pH de la solución B	Carga de fosfato obtenida (mg/m ²)
	Antes de la adición	4,8	510
	1.	5,15	580
	2.	5,4	470
350	3.	5,55	450
	Corrección de pH con 0,1 g/l H ₃ PO ₄	4,7	690
	4.	5,05	640
	5.	5,3	570
355	6.	5,5	540

Los cargas de fosfato obtenidas presentaron un aspecto gris unig₁ forma.

Ejemplo 3

360 Chapas de acero en calidad de embutición profunda
(St. 1405), que se hallaban ensuciadas con grasa procedente
del tren de laminación, fueron tratadas por el procedimiento
siguiente:

A) 2 minutos de pulverización con una solución acuosa caliente

a 60° C, a base de

365

6,5 g/l de Na_2HPO_4

3,0 g/l de NaH_2PO_4

0,5 g/l de agente mojante $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{12}\text{H}$

con $x = 10 - 14$

370

El valor pH de la solución (preparada con agua del grifo)
ascendió a 7,2.

B) Sin lavado intermedio, siguieron 2 minutos de pulverización

con una solución acuosa caliente a 60° C, a base de

375

4,33 g/l de NaH_2PO_4

0,02 g/l de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,5 g/l de ácido 4-nitrobenzoico

0,1 g/l de agente mojante no iónico del ejemplo 1

0,05 g/l de alcohol de C_9-C_{11} hecho reaccionar con 5
moles de óxido de etileno

380

0,02 g/l de nonilfenol, hecho reaccionar con 10 moles
de óxido de etileno.

El valor pH de la solución recién hecha (preparada con agua
del grifo) ascendió a 4,8.

C) Siguió lavado con agua del grifo a temperatura ambiente, y después lavado con agua totalmente descalcificada, asimismo a temperatura ambiente.
385 Las chapas secadas seguidamente con aire caliente, mostraron un aspecto gris uniforme.
En un ensayo paralelo fueron tratadas chapas iguales, sin limpieza conforme a A, dos veces durante 2 minutos cada una de ellas de la manera descrita en D, y a continuación se lavaron y secaron conforme a C. Estas chapas estaban manchadas y en algunas partes no estaban fosfatadas.

Ejemplo 4

Chapas de acero en calidad de embutición profunda (St 1405), que se hallaban envejecidas por un agente para el estirado, ya envejecido, fueron tratadas por el procedimiento siguiente:

A) 2 minutos de pulverización con una solución acuosa caliente a 55°C, a base de
400 6,50 g/l de Na_2HPO_4
2,50 g/l de NaH_2PO_4
0,60 g/l de agente mojante no iónico del ejemplo 1
0,24 g/l de agente mojante aniónactivo (sulfonato de alcano).

405 El valor pH de la solución (preparada con agua del grifo) ascendió a 7,4.

B) Sin lavado intermedio siguió 2 minutos de pulverización

con una solución acuosa caliente a 55° C a base de

4,27 g/l de NaH_2PO_4

410

0,23 g/l de ácido 4-nitrobenzoico

0,43 g/l de fosfato de urea

0,05 g/l de agente conjunto de iones (lo mismo que en A).

El valor pH de la solución (preparada con agua del grifo)

ascendió al comienzo a 4,5, y durante la fosfatación se

415

mantuvo dentro de un intervalo de 4,5 a 5,0.

C) Siguió un lavado con agua del grifo a temperatura ambiente,

y después 0,5 minutos de lavado con una solución a base de

0,15 g/l de CaCl_2

0,04 g/l de NaH_2PO_4

420

en agua totalmente desalinizada a 60° C.

Las chapas secadas seguidamente con aire caliente fue-

ron recubiertas por vía electroforética con una imprimación

a base de un éster de resina epoxídica. La adherencia de un

banzo (5 mm de profundización) y la protección contra oxí-

425

dación bajo pintura al cabo de 120 minutos de test con agua

solada pulverizada, conforme a ASTM D 117-64, fueron muy

buenas.

Ejemplo 5

Chapas de acero en calidad de embutición profunda

430

(SE 1405), que se hallaban ensuciadas con grasa aplicada en

el tron de laminación, fueron tratadas conforme al procedimiento

siguiente

A) 2 minutos de pulverización con una solución acuosa colion
a 50° C, a base de

435

5,8 g/l de Na_2HPO_4

2,7 g/l de NaH_2PO_4

0,5 g/l de agente mojante no iónico del ejemplo 3 A

0,2 g/l de éter nonilfenolpoliglicólico, con terminal
atorificado.

440

El valor pH de la solución en agua del grifo ascendió a 7,2.
La concentración de los productos químicos en esta solución
se mantuvo constante mediante añadido.

B) Sin lavado intermedio siguieron 2 minutos de pulverización
a 50° C con una solución acuosa a base de

445

4,33 g/l de NaH_2PO_4

0,5 g/l de ácido 4-nitrobenzoico

0,15 g/l de agente mojante no iónico del ejemplo 1

0,02 g/l de éter nonilfenolpoliglicólico.

450

El valor pH de la solución ascendió al principio a 4,3 y
se mantuvo entre 4,5 y 5,8 mediante la edición de ácido
4-nitrobenzoico. El contenido de fosfato en esta solución
ascendió a 3,43 g/l (calculado en forma de PO_4). Como el
consumo de fosfato en este material de tratamiento se do-
bla en aproximadamente 43 % a la reacción química con la
superficie de hierro, y en aproximadamente 57 % al escape
de solución por arrastre, se mantuvo el contenido de fos-
fata en la segunda etapa justamente por el arrastre prog

455

463 dente de la primera etapa ($3,43 \pm 6,00 = 57 \pm 100$). Com-
plementada tuvo que ser exclusivamente el contenido de
acelerado .

C) Siguieron lavado con agua del grifo, y después 0,5 minutos
de lavado con una solución a base de

0,18 g/l de CrO_3

6,04 g/l de NaH_2PO_4

465 En agua totalmente decalcinizada a 60° C.

Las chapas secas fueron imprimadas a continuación por vía
electrolítica. La adherencia de los barnices y la protec-
ción contra oxidación debajo de pinturas fueron igualmente
buenas.

470 Ejemplo 6

Chapas de acero en salidas de embutición profunda
(St 1304), que se hallaban ensuciadas por una grasa aplicada
en el tren de laminación, fueron tratadas de la manera siguiente:

475 A) 2 minutos de pulverización con una solución acuosa caliente
a 60° C, a base de

3,9 g/l de Na_2HPO_4

6,9 g/l de NaH_2PO_4

0,6 g/l de alcohol de $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$, hecho rascados con 12

480 miles de óxido de etileno, y seguidamente con 15
miles de óxido de propileno.

0,24 g/l de sulfonato de alcano de $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$.

El valor pH de la solución ascendió a 6,5. Las etapas B) y C) (pulverización y lavado) se efectuaron lo mismo que en el ejemplo 4. Las chapas fosfatadas obtenidas tenían un aspecto manchado.

Ejemplo 7

Se examinó el comportamiento espumógeno de diversas soluciones con contenido de agentes espumantes, destinadas a la limpieza de metales. Para ello se vertió la solución en un cilindro graduado, y se produjo espuma moviendo una placa perforada hacia arriba y hacia abajo.

Solución 1

13 g/l de Na_2HPO_4
6 g/l de NaH_2PO_4
0,6 g/l del poliéster del ejemplo 1
0,24g/l de sulfonato de alcano de $\text{C}_{13}-\text{C}_{18}$
en agua del grifo, pH: 7,1; 60° C.
Espuma: 15 %, deshaciéndose poco a poco

500

Solución 2

6,5 g/l de Na_2HPO_4
3 g/l de NaH_2PO_4
0,5 g/l de éster alcoholfosfoliglicólico, con terminal esterificado con un radical butilo
en agua del grifo, pH: 7,2; 60° C.
Espuma: 5 %, deshaciéndose rápidamente.

505

Solución 2a

0,5 g de agente mojante de la solución 2, en agua del grifo, pH: 7,0

510

Espuma: 10 %, deshaciéndose poco a poco.

Solución 3

5 g/l de aducto de óxido de etileno de aproximadamente 10 moles de óxido de etileno en amida de ácido graso

515

5 g/l de producto de la reacción entre polióxido de propileno y óxido de etileno (peso molecular: aprox. 2000)

en agua del grifo, pH: 7,0; 60° C.

Espuma: 225 %, deshaciéndose muy lentamente.

520

Solución 3a

Lo mismo que la 3, si bien en cada caso tan solo 0,5 g/l de los agentes mojantes.

Espuma: 150 %, deshaciéndose muy lentamente.

Solución 3b

525

13 g/l de Na_2HPO_4

6 g/l de CaH_2PO_4

0,5 g/l del aducto de óxido de etileno de la solución 3

0,5 g/l del aducto de polióxido de propileno de la solución 3

530

en agua del grifo, pH: 7,1; 60° C.

Espuma: 35 %, deshaciéndose poco a poco.

Chapas de acero provistas todavía de grasa procedente del tron
de laminación, fueron tratadas durante 2 minutos pulverizándo-
las con soluciones detergentes de 50% C. Después de limpiar
535 mediante la solución 2), las chapas se humedecieron por el
agua, pero no en cambio después de una limpieza por medio de
la solución 2a. La humectación se ensayó después de un lavado
confinado bajo agua corriente.

Esta Patente de invención se corresponde a la depg
540 citada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
P 24 52 159,3 y tiene prioridad de fecha 2 de noviembre de 1974,
por acuerdo a los beneficios del artículo 21 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio
de la Unión de París.

545

REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento para fosfatar superficies metálicas con ayu-
da de soluciones de ortofosfatos, caracterizado porque las su-
perficieas metálicas son tratadas, sin lavado intermedio, con
soluciones de ortofosfatos en dos etapas sucesivas, conteniendo
550 de la etapa primera agentes mojanter y estando dotada de un
intervalo de pH de 7,1 a 7,8, mientras que la etapa segunda
contiene un nitrocompuesto aromático y está dotada de un in-
tervalo de pH de 4,0 a 6,0.
- 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), carac-
555 terizado porque el intervalo de pH de la etapa segunda está
ajustado a 4,5 a 5,5.

- 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque también la etapa segunda contiene un agente mojante.
- 569 4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque la concentración de fosfatos (calculados en forma de P_2O_5) oscila en las dos etapas a 1 a 30 g por litro.
- 5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4), caracterizado porque la concentración de fosfatos oscila a 4 a
- 539 20 g por litro.
- 6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4), caracterizado porque en la etapa segunda existen 0,2 a 1 % del fosfato (calculado en forma de P_2O_5) en forma de fosfato condensado, con preferencia de pirofosfato.
- 570 7). Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado porque la concentración de ortofosfato en la etapa primera se elige de tal modo que la cantidad de solución arrojada por la superficie de metal desde la etapa primera a la etapa segunda resulta suficiente para mantener la concentración inicial de ortofosfato en la
- 571 etapa segunda.
- 8). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque las soluciones contienen agentes mojantes no iónicos.
- 580 9). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8), caracterizado porque las soluciones contienen adicionalmente agentes

mejantes anionactivos.

10). "PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR Y FOSFATAR SUPERFICIES METALICAS".

505 Esta memoria consta de veinticinco hojas foliadas
y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 27 de octubre de 1975

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script that is difficult to decipher. It appears to be a personal or official signature.