



ESPAÑA

| | | |
|---------|--------------------------------------|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO 470.637 | (10) A3 |
| (21) | (22) FECHA DE PRESENTACION 8.6.78 | |

Concedido el Registro de acuerdo
con el artículo 17.º de la Ley de
Patentes de 1984 y
de acuerdo con el artículo 1.º
de la Ley de 1984.

que figuran en las presentes descripciones ~~de~~

PATENTE DE INTRODUCCION

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C23F 11C25D |
| (54) TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA FOSFATAR SUPERFICIES DE OBJETOS METALICOS. | |
| (56) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente alemana No. 2 352.659 de 19 de octubre de 1.973. | |
| (71) SOLICITANTE (ES) Don HENRI CURIE. | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Marqués de Mulhacén nº 9, BARCELONA 34. | |
| (72) INVENTOR (ES) | |
| (73) TITULAR (ES) | |
| (74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO | |

La invención se refiere a un procedimiento para fosfatar superficies de objetos metálicos, considerándose como metales especialmente hierro, zinc, aluminio y similares. En relación a ésto la finalidad es preparar un recubrimiento extraordinariamente firme y adherente en el respectivo metal base, que se preste también para un siguiente tratamiento con aceites, lacas ú otras pastas cubridoras de color. En lo referente a la siguiente aplicación de tales pastas cubridoras de color, se ha pensado especialmente en el empleo de medidas de procedimiento electroforéticas.

En lo referente al estado de la técnica que fundamenta a la invención, puede partirse de que es conocida desde hace tiempo una multiplicidad de procedimientos de fosfatado que se proponen todos la creación de recubrimientos de fosfatos metálicos insolubles, relativamente compactos, que se adhieran a un metal base. En éstos el metal base se trata a temperaturas casi coincidentes, ambiente o más altas, mediante soluciones de un determinado valor pH que contienen fosfato de zinc o de manganeso. Las soluciones con contenido de fosfato de zinc se rocían preferentemente sobre el respectivo metal base, mientras que las soluciones con contenido de fosfato de manganeso se aplican preferentemente mediante un proceso de inmersión sobre los objetos metálicos a fosfatar.

Junto a esto es también conocido adicionar a soluciones ácidas con contenidos de fosfatos una multiplicidad de aceleradores, lo cual debe servir para acortar esencialmente la respectiva duración del procedimiento. Para este efecto de aceleración se han propuesto y también utilizado muy diferentes grupos de compuestos, así por ejemplo agentes oxidantes, tales como nitratos, nitritos, cloratos, cromatos, sulfatos y simila

res, agentes reductores, las hidroxilaminas y sus sales, sulfi-
tos y similares, compuestos orgánicos, tales como nitrogenoles,
úreas y similares, y finalmente sales de metal pesado, tales
como sales de cobre, de níquel y de cromo.

5 En los primeros procedimientos de fosfatados propues-
tos y ejecutados, se trabajaba al principio primeramente a tem-
peraturas altas, pero que luego se han ido bajando paulatinamen-
te de nuevo a temperaturas más bajas, de manera que los procedi-
mientos de fosfatados utilizados generalmente hoy día pueden
10 considerarse como procedimientos denominados "fríos", porque se
realizan a temperaturas de 21°C aproximadamente. Un ejemplo de
empleo especial para este procedimiento fosfatación "frío" es
de manera que el concerniente baño de fosfatar contiene tanto
zinc como también manganeso, y concretamente en una relación de
15 peso de manganeso a zinc en el orden entre 5 y 50 %, preferente-
mente entre 5 y 20 %. Debido a la presencia de manganeso en es-
te baño de fosfatar, se mejora esencialmente la resistencia quí-
mica del recubrimiento de fosfato, sin que debido a ello sufra
la cuota de precipitación. Contrariamente puede determinarse
20 en relación a ésto que el tiempo de precipitación de un recubri-
miento de fosfato que contenga solo manganeso, es esencialmente
más largo que el tiempo que se necesita para formar un recubri-
miento de fosfato que contenga solo zinc, considerándose natu-
ralmente para esta comparación espesores de recubrimiento igua-
25 les.

Para una solución de fosfato de zinc-manganeso se to-
ma como acelerador en general 0,5 g/l de nitrito sódico. A la
solución pueden adicionarse también pequeñas cantidades de io-
nes de hierro y níquel en una concentración que puede fluctuar
30 entre 0,001 g/l y 0,1 g/l y más. Como fuente para los iones me

tálicos entran en consideración en este caso los nitratos, fosfatos y sulfatos de níquel y hierro. Para lograr recubrimientos de fosfato más uniformes y más compactos, pueden adicionarse a estas soluciones también ácidos orgánicos y sales de ellos, así por ejemplo ácido tartárico y tartratos, y concretamente una cantidad entre 0,02 y 4,0 g/l.

En estos procedimientos de fosfatación ejecutados hoy día a temperaturas ambiente, empleándose una solución de fosfatos de zinc-manganeso, es desventajosa principalmente la circunstancia de que los objetos metálicos fosfatados con ellos no se prestan bien para siguientes tratamientos de coloreado mediante técnicas electroforéticas. En relación a esto es generalmente conocido que cada superficie metálica recubierta con un fosfato de zinc-manganeso tiene una conductividad anódica que es más baja que la de una superficie metálica que se haya fosfatado con una solución que contenga solo zinc. Los objetos metálicos recubiertos con una solución de fosfato de zinc-manganeso tienen que someterse por tanto, en un tratamiento de coloreado electroforético, a tensiones correspondientemente más altas, lo cual acarrea la desventaja adicional de que para evitar una siempre temida coagulación del color en el depósito de recubrimiento concerniente, las respectivas bases pigmentarias tienen que tener una resistencia a la conducción prudentemente más alta, lo cual repercute en forma de un aprovechamiento antieconómico del color.

El insuficiente poder de adherencia de los recubrimientos de color, aplicados electroforéticamente sobre superficies metálicas, que se han recubierto previamente mediante una solución de fosfato de zinc-manganeso, se manifiesta especialmente en un proceso de lavado, en el que tiene lugar una exfo-

5 liación de este recubrimiento de color. El bajo poder de adherencia de tales recubrimientos de color aplicados electroforéticamente, puede demostrarse también mediante ensayos mecánicos, como por ejemplo el test de Erichsen o un ensayo de caída usual donde el objeto en cuestión se deja únicamente caer desde una determinada altura.

10 Teniendo en cuenta las anteriores exposiciones, la presente invención se fundamenta por tanto en el cometido de proponer un nuevo procedimiento de fosfatación para objetos metálicos, realizable a temperaturas ambiente, mediante el cual es posible obtener un recubrimiento de fosfato de zinc-manganeso resistente a la corrosión, que se adhiere con extraordinaria firmeza al respectivo metal base y que es especialmente apropiado para un siguiente procedimiento de recubrimiento de color electroforético. Las temperaturas ambiente que entran
15 aquí en consideración deben ser temperaturas que se hallen entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 35°C. En lo referente al siguiente procedimiento de recubrimiento electroforético, tenido en cuenta también en el marco de este cometido, existe al mismo tiempo la proposición de que el mismo no tiene
20 que realizarse a temperaturas tan altas que solo mediante medidas especiales pueda evitarse la siempre temida coagulación del color en el depósito de recubrimiento concerniente, es decir que el recubrimiento de fosfato en cuestión debe tener propiedades correspondientes.
25

30 Por consiguiente según la invención un procedimiento para fosfatar superficies de objetos metálicos, especialmente aquellos de aluminio, zinc y hierro, mediante recubrimiento de los mismos con una solución de zinc-manganeso-fosfato, consiste en que esta solución contiene además de un acelerador, tam-

bien iones de cobre en una cantidad entre 0,1 y 30 m/g/l de solución. Aquí la proporción de átomo-gramo de zinc a átomo-gramo de cobre debe hallarse preferentemente entre 100 y 1500 y la proporción entre átomo-gramo de zinc y átomo-gramo de manganeso entre 3 y 15.

Según la presente invención se encontró sorprendentemente que si se adicionan iones de cobre a la solución de fosfatación en cuestión, no surgen ya ninguna de las desventajas determinadas de los procedimientos de fosfatación actuales que se realizan en objetos metálicos mediante una solución zinc-manganeso-fosfato a temperaturas ambiente entre 20°C y 35°C. La concentración en cuestión puede hallarse dentro de límites relativamente amplios, según las indicaciones anteriores. Los valores de concentración más bajos, concretamente aquellos que se hallan entre 0,1 y 0,5 mg/l de solución, deben preferirse en especial cuando el concerniente metal base antes del tratamiento con el baño de fosfatación en cuestión, se somete a un tratamiento de decapado mediante ácidos orgánicos y/o sales de ellos, como por ejemplo un tratamiento con ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico, sus sales o mezclas de ellas.

La proposición según la invención de la adición de iones de cobre es en lo referente a los efectos conseguibles con ello, completamente independiente de la procedencia de estos iones de cobre. Por consiguiente no tiene absolutamente ninguna importancia como se han obtenido estos iones de cobre. Por consiguiente entran en consideración para esto cualquier sal de cobre, orgánica o inorgánica, en tanto pueda naturalmente disolverse en un medio ácido acuoso, así por ejemplo en una solución cuyo valor pH pueda mantenerse mediante ácido nítrico o ácido fosfórico entre 0 y 6,9, con el fin de evitar la apari-

ción de reacciones secundarias que podrían tener como consecuencia una precipitación de cobre como compuesto insoluble. Como sales de cobre apropiadas entran en consideración especialmente cloruro cuproso y cloruro cúprico, cobre-acetato, 5 cobre-amonio-sulfato, cobre-amonio-cloruro, cobre-fluoroborato, cobre-nitrato, cobre-sulfato, cobre-acetilacetato y similares.

El grado de acidez libre de la solución se mantiene convenientemente a un valor entre 0,1 y 0,5 aproximadamente.

10 Según una estructuración preferente del procedimiento de fosfatación según la invención, el acelerador empleado se selecciona del grupo que contiene nitratos, nitritos y cloratos. Si se utiliza un clorato como acelerador, la concerniente 15 proporción entre el átomo-gramo de cloro de fosfato se selecciona convenientemente entre 0,10 y 0,20 y la proporción entre átomo-gramo de zinc y de manganeso entre 5,0 y 15. Se determinó que bajo estas condiciones de procedimiento surgía una cuota notablemente acelerada en la precipitación del recubrimiento de fosfato, de manera que podía acortarse la correspondiente 20 duración del tratamiento a un valor extraordinariamente bajo, concretamente a aproximadamente 1,5 a 4,5 minutos. Esta corta duración del tratamiento se obtuvo también por término medio cuando se emplearon como aceleradores nitratos y nitritos. Aquí se ha mostrado de todos modos como conveniente 25 elegir la concerniente proporción entre el átomo-gramo de nitrógeno y de fósforo de aproximadamente 1 : 3.

La solución empleada para el procedimiento de fosfatación según la invención puede contener además de iones de cobre también iones de hierro, debiendo hallarse aproximadamente 30 entre 1 y 3 la proporción entre el átomo-gramo de hierro y de

cobre. La solución debe aplicarse en todos los casos convenientemente mediante rociado sobre los objetos metálicos a recubrir en cada caso.

5 A continuación se presentan algunos ejemplos de ejecución, en el marco de los cuales las concentraciones indicadas vienen dadas en cada caso en átomo-gramo/litro.

Ejemplo de ejecución I

Se preparó una solución de:

| | | | |
|----|-----------|---|-----------------------|
| 10 | Nitrógeno | - | $3,27 \times 10^{-2}$ |
| | Manganeso | - | $1,09 \times 10^{-2}$ |
| | Fósforo | - | $9,98 \times 10^{-2}$ |
| | Hierro | - | $1,00 \times 10^{-4}$ |
| | Zinc | - | $4,53 \times 10^{-2}$ |
| | Cobre | - | $3,00 \times 10^{-4}$ |

15 A esta solución se añadieron 0,4 g/l de ácido 2,3-dihidróxido-butano-dioico. De la solución así preparada se tomaron entonces un número de pruebas de 10 cm³ en cada caso, que luego se valoraron con 0,1 NaOH y concretamente empleándose bromocresol verde y fenolftaleína como indicadores, para medir
20 el grado de acidez libre y el grado de acidez total.

Resultaron para ésto los valores 1,6 y 16,7 respectivamente.

A la solución se adicionó luego 0,52 g/l de NaNO₂, para reducir su grado de acidez libre el valor 0,3, mientras
25 que el grado de acidez total se ajustó al valor 15 aproximadamente. La proporción entre grado de acidez total y grado de acidez libre era por tanto aproximadamente 50.

A esta solución se añadió ahora como acelerador una cantidad entre 0,6 y 1,2 g/l de NaNO₂. Su temperatura se mantuvo entre 21°C y 31°C. Con esta solución se rociaron luego
30

algunas chapas de acero y concretamente empleándose una pistola pulverizadora por cuya boquilla se expulsó la solución con una presión de 1,5 kg/cm². La duración de pulverización supuso entre 1,5 y 4,5 minutos.

5 Todas las chapas de acero se habían sometido previamente a un tratamiento de desengrasado y concretamente mediante la solución descrita en la solicitud de patente italiana No. 3569 A/72 del 26 de octubre de 1.972.

10 Las distintas chapas de acero se rociaron con una solución a la que se había añadido ácido tartárico adicional. Con ésto se produjo un recubrimiento de fosfato más uniforme y compacto, como también cuando se adicionaron a la solución tartratos adicionales.

15 Las chapas de acero así tratadas se recubrieron luego con color electroforéticamente, de manera que después de la polimerización realizable en un horno resultó un espesor de color medio de 25 micras. Al mismo tratamiento electroforético se sometieron otras chapas de acero que se habían tratado previamente con la misma solución, pero con una excepción, y es que esta solución no contenía iones de cobre.

20 Los dos tipos de chapas de acero se ensayaron luego según el denominado test de "niebla de sal" y concretamente según el procedimiento -ASTM B 117-57 T. En este test resultó que las chapas de acero tratadas con la solución según la invención tenían aproximadamente el doble de poder de resistencia a la niebla de sal que las chapas de acero que se trataron con la solución exenta de cobre. También la resistencia mecánica de las chapas de acero tratadas mediante la solución según la invención era esencialmente mejor que la de las otras
25
30 chapas de acero.

Ejemplo de ejecución II

Se preparó la misma solución que en el ejemplo de ejecución I, sin embargo con la excepción de que el cobre se adicionó en una cantidad de $1,75 \times 10^{-4}$ átomo-gramo/litro. A esta solución se adicionó de nuevo 0,4 g/l de ácido 2,3-dihidroxido-butano-dioico, siguiendo también aquí la determinación del grado de acidez libre y del grado de acidez total. El grado de acidez libre se ajustó a un valor de 0,3 y concretamente añadiendo 2,6 g/l de una mezcla de alcoholes amino alifáticos, como la trietanolamina que se obtiene en el mercado.

La solución obtenida se roció asimismo sobre un número de chapas de acero, en cuya siguiente investigación se determinaron, análogamente al ejemplo de ejecución I, los mismos resultados ventajosos.

Ejemplo de ejecución III

A diferencia de los dos ejemplos de ejecución anteriormente descritos, se preparó ahora una solución de la composición siguiente:

| | | | |
|----|-----------|---|-----------------------|
| | Sodio | - | $2,59 \times 10^{-2}$ |
| 20 | Cloro | - | $1,68 \times 10^{-2}$ |
| | Nitrógeno | - | $5,96 \times 10^{-3}$ |
| | Manganeso | - | $2,96 \times 10^{-3}$ |
| | Fósforo | - | $1,02 \times 10^{-1}$ |
| | Hierro | - | $6,45 \times 10^{-5}$ |
| 25 | Zinc | - | $3,22 \times 10^{-2}$ |
| | Cobre | - | $5,00 \times 10^{-5}$ |
| | Níquel | - | $5,50 \times 10^{-4}$ |

A esta solución se adicionó clorato sódico como acelerador, tras lo cual se efectuó un análisis de la solución en lo referente al grado de acidez libre y al grado de acidez to-

tal, correspondiente a la del ejemplo de ejecución I. Se determinaron los valores 1,6 y 16,7.

La solución se trató luego análogamente al ejemplo de ejecución I, para ajustar el grado de acidez libre a un valor de 0,3 y el grado de acidez total a un valor de 15 mediante adición de 0,52 g/l de NaOH. A esta solución se añadió luego NaNO_2 en una cantidad entre 0,6 y 1,2 g/l, como otro acelerador, manteniéndose la solución a una temperatura entre 21°C y 35°C .

Con esta solución se rociaron de nuevo algunas de las chapas de acero con la misma pistola pulverizadora que se empleó también en el ejemplo de ejecución I. Antes del respectivo rociado se desengrasaron las distintas chapas de acero, y concretamente asimismo con la solución del ejemplo de ejecución I. El rociado duró entre 1,2 y 3 minutos.

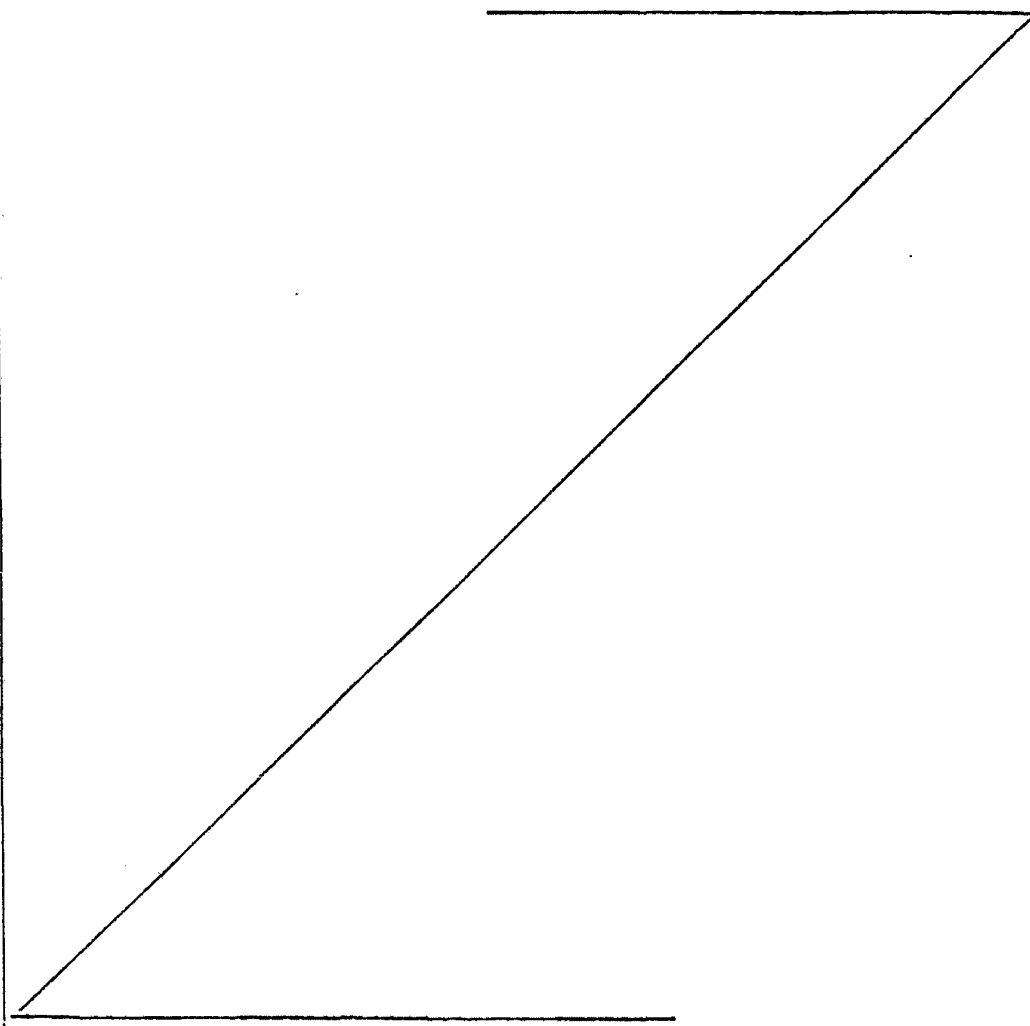
Las chapas de acero se recubrieron luego electroforéticamente con color, que después de la polimerización en un horno tenía un espesor medio de 25 micras. Luego se ensayaron las chapas de acero mediante el test "niebla de sal" que en el ejemplo de ejecución I, resultado en comparación con las chapas de acero que se trataron con las otras soluciones de fosfatación, las mismas propiedades de material sorprendentes que se determinaron ya en el ejemplo de ejecución I.

Ejemplo de ejecución IV

Se preparó la misma solución que en el ejemplo de ejecución III, con la excepción de que aquí el cobre se adicionó en una cantidad de $0,91 \times 10^{-5}$ átomo-gramo/litro. Esta solución se analizó de nuevo para determinar el grado de acidez libre y el grado de acidez total, ajustándose según este análisis el grado de acidez libre a un valor de 0,3 y concretamente

mediante adición de aproximadamente 2,6 g/l de una mezcla de alcohóles amino-alifáticos, como la trietanolamina que se obtiene en el mercado. Esta solución se utilizó luego nuevamente para fosfatar un número de chapas de acero, procediéndose igual que en el ejemplo de ejecución I y habiéndose obtenido los mismos resultados que en este ejemplo de ejecución.

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.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para fosfatar superficies de objetos metálicos, especialmente aquellos de aluminio, zinc y hierro, caracterizado porque la superficie metálica se recubre, a temperaturas entre 20 y 35°C aproximadamente, con una solución de fosfato de zinc-manganeso, en presencia, en la solución, de un acelerador y de iones cobre, éstos últimos en una cantidad entre 0,1 y 30 mg/l, realizándose el fosfatado bajo condiciones tales que el grado de acidez libre de la solución sea de 10 0,1 a 0,5 aproximadamente.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfatado se realiza con una proporción entre átomo-gramo de zinc y átomo-gramo de cobre del orden de 100 a 1500 y con una proporción entre átomo-gramo de zinc y átomo-gramo de manganeso de 3 a 15.

3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el acelerador se selecciona entre nitratos, nitritos y cloratos.

20 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el acelerador es un clorato y la proporción entre átomo-gramo de cloro y átomo-gramo de fósforo es de 0,10 a 0,20 y la proporción entre átomo-gramo de zinc y átomo-gramo de manganeso es de 5 a 15.

25 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el fosfatado se realiza en presencia también de iones hierro, siendo la proporción entre átomo-gramo de hierro y átomo-gramo de cobre de 1 a 3.

6ª.- Procedimiento para fosfatar superficies de objetos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 OCT. 1978

Don HENRI CURIE.

L. M. GONZÁLEZ (firmado)
Secretaría de Estado de Asesores

5