

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	476.491	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	30-12-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION** *fi. 0.16-11-79*

(20) PRIORIDADES:	(22) FECHA	(23) PAIS
(21) NUMERO		
866.051	30-12-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F	

(24) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN RECUBRIMIENTO DE CONVERSION DE FOSFATO DE HIERRO SOBRE SUPERFICIES METALICAS"

(71) SOLICITANTE (ES)

AMCHEM PRODUCTS, INC. (A-11 818-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ambler, Pensilvania, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Andrew J. Hamilton

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.825)

jga

CAMPO DE LA INVENCION

1 Esta invención se refiere a un procedimiento  
para producir recubrimientos de fosfato de hierro sobre la  
superficie de metales, particularmente metales férreos, y  
5 a composiciones para producir tales recubrimientos. Las com-  
posiciones de recubrimiento de fosfato son del tipo de fos-  
fato de metal alcalino, es decir, composiciones de recubri-  
miento en las que el fosfato está presente en la solución  
de recubrimiento en forma de fosfato de metal alcalino di-  
10 suelto, y no hay ningún metal disuelto que forme ninguna  
parte sustancial del recubrimiento. Tales composiciones de  
recubrimiento se emplean fundamentalmente en la industria  
de transformación de metales, donde se desean recubrimien-  
tos ligeros para facilitar el doblado y el trabajado del me-  
15 tal, y donde los requerimientos de anticorrosión son menos  
exigentes. Los procedimientos de recubrimiento con fosfato  
en los que se emplea este tipo de composición trabajan gene-  
ralmente a temperaturas en el intervalo de alrededor de 60°C  
a 82°C y a un pH en el intervalo de alrededor de 4,2 a al-  
20 rededor de 5,8.

Se conocen composiciones de recubrimiento de  
fosfato que se dice que trabajan incluso a temperaturas in-  
feriores, pero en general no se han encontrado satisfacto-  
rias. Tales soluciones de recubrimientos se aplican usual-  
25 mente por pulverización para formar recubrimientos de alre-  
dedor de 538 mg por m<sup>2</sup> en períodos de tiempo de alrededor  
de 1 a alrededor de 3 minutos.

Se emplean acelerantes tales como cloratos,  
bromatos, nitratos y otros agentes oxidantes cuando se de-  
30 sean superiores pesos de recubrimientos y menores tiempos

1 de recubrimiento.

Los recubrimientos de fosfato de hierro se aplican usualmente en sistema de cinco etapas que comprenden: 1) limpieza alcalina; 2) lavado con agua; 3) recubrimiento; 4) lavado con agua; y 5) enjuagado final con compuesto de cromo reducido o parcialmente reducido. También son de uso común los sistemas de recubrimiento en tres etapas. En tales sistemas, las operaciones de limpieza y recubrimiento se combinan en una sola operación incorporando agentes limpiadores en el baño de recubrimiento de fosfato. Las composiciones de recubrimiento de fosfato que llevan incorporados como agentes limpiadores disolventes orgánicos, tales como queroseno, tetrahidronaftaleno, benzoato de etilo y similares, juntamente con agentes emulsionantes o tensioactivos y otros aditivos, para controlar la formación de espuma o resolver problemas de limpieza específicos, emplean generalmente agentes reductores como acelerantes. Se conoce el uso de sales de hidroxilamina en tales composiciones de limpieza y recubrimiento combinados. Cuando tales composiciones se emplean para limpiar y recubrir simultáneamente superficies férricas, es frecuentemente el requerimiento de limpieza el que controla las temperaturas de trabajo a las que se mantiene el baño durante el procedimiento de pulverización. En general, para conseguir una limpieza eficaz de la superficie del metal, la temperatura del baño debe mantenerse a alrededor de 60°C o superior.

En los últimos años, al aumentar el coste de la energía, ha habido un interés renovado en el uso de procedimientos a temperaturas inferiores para producir recubrimientos de conversión de fosfato de hierro. Esto ha provo-

1 cado una búsqueda de mejores sistemas acelerantes para uso  
con composiciones de fosfato de hierro, para conseguir re-  
cubrimientos eficaces con buena resistencia a la corrosión  
a temperaturas inferiores. Entre los acelerantes empleados  
5 generalmente, los cloratos y bromatos se consideran usual-  
mente como los acelerantes preferidos a baja temperatura.  
Se cree que éstos, así como los otros agentes oxidantes usa-  
dos como acelerantes, actúan despolarizando el hidrógeno  
formado por la acción del ácido fosfórico sobre la superfi-  
10 cie férrea, y que convierten el ión ferroso que entra en  
solución en ión férrico, con el fin de evitar una acumula-  
ción rápida de ión ferroso, con la consiguiente pérdida de  
la calidad del recubrimiento. La conversión de ión ferroso  
en férrico da como resultado la precipitación de la forma  
15 férrica, menos soluble, que tiene que eliminarse periódica-  
mente en forma de un lodo.

La formación de la sal férrica insoluble cau-  
sa la disolución posterior del fosfato ácido de la solución  
de recubrimiento, dando como resultado un ataque aún más  
20 vigoroso sobre la superficie, y una formación más rápida  
de recubrimiento. El modo de acción de los acelerantes de  
agentes reductores no se comprende plenamente, aunque gene-  
ralmente se usan para acelerar la formación del recubrimien-  
to cuando es un problema la formación rápida de lodo y tie-  
25 ne que minimizarse. Tanto los agentes reductores como los  
agentes oxidantes se usan a aproximadamente el mismo inter-  
valo de pH; especialmente, entre un pH alrededor de 4,5 y  
5,8.

Aunque las anterioridades bibliográficas y  
30 de patentes indican unos intervalos practicables de pH re-

1 lativamente amplios, es deseable mantener el pH del baño  
de tratamiento dentro de un intervalo de pH muy estrecho  
para lograr una calidad de recubrimiento estable. El pH de  
trabajo usual en la práctica está entre alrededor de 5,0 y  
5 5,5. A este pH los procedimientos de recubrimiento a baja  
temperatura, tales como los fosfatos de hierro acelerados  
con clorato, no son enteramente fiables, y frecuentemente  
se encuentran zonas desnudas en la operación con tales sis  
temas.

10 Los agentes oxidantes que se usan para la  
formación del recubrimiento de fosfato de hierro a baja tem  
peratura no se emplean en combinación con composiciones lim  
piadoras, ya que, como se ha dicho anteriormente, el requere  
miento de limpieza es generalmente para temperaturas su  
periores, y los agentes oxidantes tienden a aumentar la for  
mación de lodos. Ni tampoco se conoce el uso de una combina  
ción de acelerantes de agente oxidante y agente reductor,  
15 si bien hay muchas manifestaciones en la bibliografía re  
ferentes a las combinaciones de acelerantes.

20 TECNICA ANTERIOR

El uso de hidroxilamina, específicamente el  
clorhidrato de hidroxilamina, como acelerante, se describió  
por primera vez en la patente de los EE.UU. nº 2.702.768,  
y hay disponibles composiciones que emplean acelerantes de  
25 hidroxilamina, particularmente la variedad de limpieza y  
recubrimiento. El fosfato de hidroxilamina usado como un li  
quido de lavado reductor después de un recubrimiento de fos  
fato ácido se describe en la patente de los EE.UU. nº 2.928.762.

30 Son muy conocidos los agentes oxidantes pa  
ra uso como acelerantes en composiciones de recubrimiento

1 de fosfato de hierro. El uso de clorato para dar un recu-  
brimiento ligero a una temperatura de alrededor de 71°C se  
describe en la patente Canadiense nº 557.727. El uso de bro-  
mato, en lugar de clorato, lo que permite que el baño tra-  
5 baje a una temperatura de sólo 52°C se describe en la pa-  
tente Británica nº 884.954. La patente de los EE.UU. nº  
3.726.720 describe una composición y un procedimiento para  
preparar recubrimientos de fosfato de hierro a incluso men-  
res temperaturas, es decir en el intervalo de 32°C a 43°C.  
10 Sin embargo, la composición de recubrimiento para trabajar  
a estas bajas temperaturas incorpora un complejo de flúor  
además de acelerantes oxidantes, tales como nitratos, nitri-  
tos, cloratos o peróxidos, y combinaciones de los mismos  
que pueden usarse. También se describen recubrimientos de  
15 fosfato de hierro acelerado con clorato en la patente Bri-  
tánica nº 714.321, que trabaja a unos 60°C y un pH en el  
intervalo de 4,2 a 5,8, dando el único ejemplo un pH de tra-  
bajo de 5,3.

Las composiciones de limpieza y recubrimien-  
20 to de fosfato de hierro se describen, por ejemplo, en la  
patente de los EE.UU nº.2.744.555, que usa un pH en el in-  
tervalo de 3,5 a 5,8 a una temperatura de alrededor de 65°C  
a 77°C. En el único ejemplo que se da, el pH está en el in-  
tervalo de 5,3 y no hay ninguna indicación de que cuando la  
25 solución de recubrimiento no contiene disolventes emulsio-  
nados, el pH deba ser menor de 4,5. Así, mientras que se  
conoce el uso de sales de hidroxilamina en composiciones de  
recubrimiento de fosfato de hierro, y también se conoce el  
uso de acelerantes oxidantes para trabajar a baja tempera-  
30 tura, no se conocía anteriormente el uso de un agente oxi-

1 dante en combinación con un acelerante de agente reductor,  
particularmente sulfato de hidroxilamina. La práctica usual  
ha sido seleccionar como acelerante o bien un agente oxi-  
dante o una combinación de agentes oxidantes, o incluso un  
5 agente reductor o una combinación de agentes reductores,  
dependiendo del requerimiento particular del procedimiento  
de recubrimiento y de las ventajas específicas aportadas  
por estos tipos distintos de acelerantes. Hasta ahora no  
se han considerado los dos como complementarios. Por lo tan-  
10 to, es sorprendente encontrar que la combinación, según la  
presente invención, proporciona la posibilidad de producir  
mejores recubrimientos a menores temperaturas.

Por consiguiente, es un objeto de esta in-  
vención proporcionar una nueva combinación de acelerante  
15 de fosfato de hierro de mayor eficacia para trabajar a ba-  
jas temperaturas. Otro objeto de esta invención es produ-  
cir un nuevo baño de fosfatación acelerado, y concentrados  
para producir tal baño. Otro objeto más de esta invención  
es proporcionar un procedimiento a baja temperatura para  
20 producir recubrimientos de conversión de fosfato de hierro  
relativamente más pesados, sobre superficies férreas, para  
darles una mayor resistencia a la corrosión. Estos y otros  
objetos se harán más evidentes gracias a la descripción de  
las realizaciones de esta invención, que siguen.

25 RESUMEN DE LA INVENCION

Se desarrolla un recubrimiento de conversión  
de fosfato de hierro de alta calidad, de peso moderado de  
recubrimiento, sobre superficies de metales férreos, por  
medio de una solución de fosfato ácido de sodio aplicada  
30 por pulverización, empleando un acelerante en combinación

1 que comprende sulfato de hidroxilamina y un agente oxidante  
tal como un clorato o un bromato. En una realización espe-  
cífica, la combinación acelerante preferida es clorato de  
sodio y sulfato de hidroxilamina en una proporción de alre-  
5 dedor de 4 partes en peso de clorato de sodio a 1 parte en  
peso de sulfato de hidroxilamina. Los recubrimientos se for-  
man por aplicación por pulverización de una solución de re-  
cubrimiento que tiene una concentración de fosfato ácido  
de sodio de alrededor de 4% en peso, y una concentración  
10 de acelerante total de clorato/hidroxilamina de alrededor  
de 0,4% en peso. La solución se aplica a una temperatura  
de baño entre 32°C y 54°C, en un tratamiento convencional  
de pulverización en cinco etapas empleando un limpiador al-  
calino y un lavado final con compuesto de cromo parcialmen-  
15 te reducido. Preferiblemente, el metal tratado se seca a  
una temperatura de alrededor de 121°C a alrededor de 177°C  
durante un período de alrededor de 5 a alrededor de 10 mi-  
nutos. Los recubrimientos de conversión producidos a bajas  
temperaturas según esta invención tienen una resistencia  
20 a la niebla salina desusadamente buena. No pueden obtener-  
se recubrimientos de peso de recubrimiento equivalente y  
similar resistencia a la niebla salina usando cualquier ti-  
po de acelerante sólo.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 Las composiciones fosfatantes aceleradas de  
esta invención contienen como ingredientes esenciales un  
fosfato de metal alcalino, usualmente el fosfato ácido mo-  
nosódico, preparado combinando ácido fosfórico con carbona-  
to de sodio, al que se añade una combinación de acelerante  
30 para dar ión clorato o bromato, e hidroxilamina. La hidro-

1 xilamina se añade a la composición en forma de sulfato de  
hidroxilamina. El ión clorato y bromato se suministran pre-  
feriblemente añadiendo las sales de sodio a la solución.  
Los ingredientes esenciales pueden formularse en forma de  
5 un concentrado premezclado, adecuado para preparar el baño  
de tratamiento por simple dilución con agua, o uno o más de  
los ingredientes puede añadirse al baño por separado al pre-  
pararlo. La composición se usa generalmente para preparar  
un baño a aplicar en una operación de fosfatación en cinco  
10 etapas. Puede usarse también en una operación en tres etapas  
combinando los ingredientes de limpieza en el baño de fos-  
fatación.

Según la invención, se proporciona un sólo  
concentrado de preparación con una vida en estante de al me-  
15 nos una semana aproximadamente que cuando se diluye a la  
concentración de aplicación tiene una vida en estante inclu-  
so más larga, aun cuando el baño permanezca sin usarse. Op-  
cionalmente, los componentes del baño pueden proporcionarse  
en dos o más lotes separados que se combinan en la prepara-  
20 ción. Puede emplearse cualquier fosfato adecuado, particu-  
larmente los fosfatos de metales alcalinos. Se prefiere el  
sodio por su fácil disponibilidad. Cuando la composición ha  
de emplearse en una operación en tres etapas, pueden añadir-  
se al concentrado o al baño en el momento de prepararlo unos  
25 ingredientes limpiadores adecuados, tales como tensioacti-  
vos, por ejemplo tensioactivos aniónicos, catiónicos o no  
iónicos, y mezclas de tales tensioactivos. Los tensioacti-  
vos elegidos han de ser resistentes a los agentes ácidos y  
oxidantes. En general, si se incorpora tensioactivo en la  
30 composición de recubrimiento de fosfato, está presente en

1 alrededor de 1 a 10% del peso de concentrado, y preferible-  
mente en cantidad suficiente para proporcionar alrededor de  
0,01% en peso, y preferiblemente al menos alrededor de 0,05  
a 0,1% en peso, en el baño de recubrimiento. También se in-  
5 cluyen otros componentes, tales como bisulfato de sodio,  
etc.

La combinación de tensioactivos ha de incluir  
específicamente un tensioactivo de baja formación de espu-  
ma y otros ingredientes que serán adecuados para el sustra-  
10 to metálico particular que ha de limpiarse. En general, sin  
embargo, se pretende que el acelerante combinado de esta in-  
vención se usa en tratamientos con fosfato de metal alcali-  
no del tipo de cinco etapas, es decir cuando la operación  
de limpieza precede a la operación de recubrimiento de con-  
15 versión de fosfato. En tales casos, los limpiadores prefe-  
ridos son los limpiadores alcalinos fuertes que producen  
una superficie de metal limpia, exenta de aceite, herrumbre  
e incrustaciones, que da óptimos resultados de recubrimien-  
to. Hay disponibles limpiadores adecuados, por ejemplo, en  
20 forma de concentrados que contienen alrededor de 30% en pe-  
so de sosa cáustica. Pueden usarse también limpiadores de  
silicato. Entre los tensioactivos que pueden emplearse ade-  
cuadamente en la operación de limpieza se prefieren los ten-  
sioactivos no iónicos. Son ejemplos de tensioactivos ade-  
25 cuados los disponibles con las marcas de fábrica de Makon,  
Plurafac, Tergitol, Triton y Surfonic. El recubrimiento pue-  
de aplicarse convenientemente por medio de equipo conven-  
cional de pulverización, inmersión en cuba, recubrimiento  
por chorro y otros procedimientos convencionales de aplica-  
30 ción. La concentración de la composición de recubrimiento

1 en el baño se variará dependiendo del tipo de aplicación  
y particularmente del tiempo de contacto. Cuando se emplean  
procedimientos por pulverización pueden formularse composi-  
ciones adecuadas que permiten el desarrollo de un recubrimien-  
5 to excelente en un tiempo de contacto de un minuto.

Una vez que se ha preparado, el baño se man-  
tiene fácilmente reponiendo cantidades adicionales del mis-  
mo concentrado, con adición de un ácido o sosa para contro-  
lar la alcalinidad y la acidez. El funcionamiento del baño  
10 se mantiene controlando varios parámetros de control, de  
los que los más importantes son el pH, la alcalinidad, la  
acidez total y la acidez libre. Acidez libre quiere decir  
el número de mililitros de hidróxido de sodio 1/10 normal  
(puntos) requeridos para neutralizar una muestra de 10 ml.  
15 de la solución hasta el punto final con azul de bromofenol.  
Acidez total significa el número de mililitros de hidróxido  
de sodio 1/10 normal (puntuación) necesarios para neutrali-  
zar una muestra de 10 ml. de la solución hasta el punto fi-  
nal con fenolftaleína. Alcalinidad significa el número de  
20 ml. de ácido sulfúrico 1/10 normal o ácido clorhídrico 1/10  
normal (puntos) necesarios para valorar una muestra de 10  
ml de la solución hasta punto final con verde de bromocre-  
sol.

En general, los baños de recubrimiento usa-  
25 dos en el procedimiento de fosfatación de esta invención se  
hacen en la factoría disolviendo en agua un concentrado pre-  
mezclado con todos los componentes del baño presentes. Ta-  
les concentrados contienen fosfato ácido de sodio prepara-  
do mezclando ácido fosfórico con la cantidad estequiométri-  
ca de carbonato de sodio, y añadiendo los acelerantes, y  
30

1 los ingredientes opcionales tales como agentes colorantes  
y similares. Se formulan concentrados adecuados de modo que  
contengan entre alrededor de 0,25 y 0,5 partes en peso, y  
preferiblemente alrededor de 0,4 partes en peso, de clora-  
5 to de sodio, y entre alrededor de 0,05 y 0,25 partes en  
peso, y preferiblemente alrededor de 0,1 parte en peso, de  
sulfato de hidroxilamina por cada parte en peso de fosfato  
ácido de sodio. Si se desea, uno o ambos componentes acele-  
rantes pueden aportarse por separado, y pueden usarse com-  
10 binaciones de acelerantes de agentes oxidantes, particular-  
mente clorato y bromato, bien incorporando ambos en el con-  
centrado, o añadiendo cualquiera de ellos o ambos por sepa-  
rado.

Tanto si se aportan por separado como si se  
15 añaden al concentrado, la combinación de acelerantes se usa  
en cantidades tales que la proporción de sulfato de hidro-  
xilamina a acelerante de agente oxidante sea tal que el ba-  
ño de recubrimiento contenga entre alrededor de 0,2 y alre-  
dedor de 5 partes en peso de agente oxidante, preferible-  
20 mente clorato, por cada parte en peso de sulfato de hidro-  
xilamina. Preferiblemente, la cantidad de clorato o acele-  
rante similar usado es mayor que la cantidad de sulfato de  
hidroxilamina, y preferiblemente están en una proporción de  
alrededor de 2 a 5, adecuadamente 4, partes en peso de clo-  
25 rato de sodio por cada parte en peso de sulfato de hidroxi-  
lamina. La cantidad total de clorato e hidroxilamina tiene  
que ser tal que de en el baño, al prepararlo, una concen-  
tración de acelerante total de al menos alrededor de 0,2%  
en peso, y preferiblemente entre alrededor de 0,4% y 0,8%  
30 en peso. Pueden usarse cantidades mayores, aunque las ven-

1 tajas de cantidades sustancialmente mayores no son corres-  
pondientemente mayores. Se prepara un baño de recubrimien-  
to típico empleando la combinación de acelerantes de esta  
5 invención añadiendo al baño suficiente concentrado para dar  
alrededor de 5 a alrededor de 20 gramos por litro de fosfa-  
to ácido de sodio, y preferiblemente alrededor de 7,5 a al-  
rededor de 15 gramos por litro; alrededor de 3,0 a alrededor  
de 12 gramos por litro de clorato de sodio, y preferiblemen-  
te alrededor de 5 a alrededor de 10 gramos por litro; y al-  
10 rededor de 0,75 a alrededor de 3, y preferiblemente de al-  
rededor de 1,5 a 2 gramos por litro de sulfato de hidroxila-  
mina. El baño puede controlarse convenientemente además  
usando dispositivos electrónicos de control, particularmen-  
te medidores de pH y medidores de potencial redox. Como  
15 ilustración, se constituye un baño añadiendo los ingredien-  
tes o bien en forma de un concentrado preformulado, o por  
separado en cantidades suficientes para dar alrededor de  
15 g/l de fosfato ácido de sodio; alrededor de 6 g/l de clo-  
rato de sodio, alrededor de 1,5 g/l de sulfato de hidroxila-  
20 lamina. Los parámetros de control se miden por valoración  
y se ajustan por adición de ácido o sosa cáustica si es ne-  
cesario. Los puntos de control esenciales para hacer fun-  
cionar el baño son la acidez total, alcalinidad, temperatu-  
ra, tiempo de pulverización y presión en la boquilla. La  
25 acidez total (puntuación) ha de mantenerse entre alrededor  
de 4 y 12, y preferiblemente entre alrededor de 6 y 8. Si  
la acidez total desciende por debajo de alrededor de 6, pue-  
de ajustarse hacia valores más altos por adición de más con-  
centrado preparado. Si la acidez total es alta, generalmen-  
30 te disminuirá a medida que trabaja el baño. El intervalo de

1 alcalinidad (puntos) operativo está entre alrededor de 0,1  
y alrededor de 1,0 y preferiblemente entre alrededor de 0,4  
y alrededor de 0,7. La alcalinidad se controla por adición  
de suficientes cantidades de sosa cáustica si es baja, o  
5 de ácido fosfórico si es alta. El pH de trabajo ha de man-  
tenerse entre alrededor de 4,5 y 5,5, y preferiblemente en-  
tre alrededor de 5,0 y 5,5. Si el pH es bajo, puede elevar  
se por adición de solución de hidróxido de sodio o carbona-  
to de sodio. Si es alto, puede disminuirse por adición de  
10 ácido fosfórico. Al preparar el baño, los parámetros de con-  
trol, y particularmente el pH, pueden ser afectados por la  
acidez o alcalinidad del agua. Se prefiere usar agua pota-  
ble de pH alrededor de 7, pero el agua corriente es gene-  
ralmente adecuada. Una vez preparado y ajustado el baño,  
15 puede hacerse trabajar manteniendo el nivel por adición de  
ambos componentes en la misma concentración que en la pre-  
paración, con ajustes periódicos según se precisen para man-  
tenerlo dentro de los parámetros de control indicados. Como  
se genera algo de lodo (sales de hierro insolubles) durante  
20 el proceso, se requieren paradas periódicas para la elimi-  
nación del lodo.

El metal, tal como acero, que ha de recubrirse, ha de limpiarse perfectamente por tratamiento en una  
primera etapa con un limpiador alcalino moderado a fuerte  
25 seguido de un lavado con agua; para piezas excepcionalmen-  
te sucias puede añadirse un limpiador detergente en la eta-  
pa de limpieza. La etapa de limpieza es preferiblemente  
una pulverización mecánica a una presión en boquilla de al-  
rededor de  $1,4 \text{ kg/cm}^2$  manométricos, con la solución limpia-  
30 dora a una temperatura de alrededor de  $60^\circ\text{C}$  a  $82^\circ\text{C}$ . Un lim

1 piador típico que puede emplearse satisfactoriamente es uno  
preparado disolviendo en alrededor de 6 litros de agua unos  
90 a 100 gramos de un limpiador compuesto de alrededor de  
60% en peso de tripolifosfato; alrededor de 20% en peso de  
5 sosa cáustica; alrededor de 3 a 4% en peso de gluconato, y  
el resto tensioactivos tales como Plurafac A-38 y Makon NF-12.  
Se prefiere un limpiador de baja temperatura (60°C o menor)  
para ahorrar energía.

Tras la etapa limpiadora, el metal se lava  
10 con agua antes del recubrimiento por pulverización. En la  
etapa de recubrimiento se usa equipo de tratamiento conven-  
cional de pulverizador mecánico que trabaja a una presión  
en boquilla de 0,7 a 1,4 kg/cm<sup>2</sup> manométricos durante un  
tiempo de contacto de 1 minuto. Pueden usarse tiempos de  
15 contacto más cortos o más largos, dependiendo del peso de  
recubrimiento deseado. La concentración del baño y la tem-  
peratura pueden variarse también para cambiar el tiempo de  
recubrimiento. En general, el tiempo de recubrimiento para  
la aplicación por pulverización está entre alrededor de 0,5  
20 y 3 minutos. Para aplicación por inmersión puede conseguir-  
se el mismo tiempo de recubrimiento usando aproximadamente  
una concentración doble. La temperatura de la solución de  
recubrimiento se mantiene entre alrededor de 32°C y alrede-  
dor de 54°C, y preferiblemente entre 43°C y 49°C.

25 La temperatura de trabajo preferida es de  
alrededor de 43°C, aunque el procedimiento puede efectuarse  
a temperaturas de sólo 32°C y menores. A las temperaturas  
inferiores puede haber alguna pérdida de peso y calidad del  
recubrimiento, a no ser que se aumente el tiempo de pulve-  
30 rización o la concentración. La preparación de la superfi-

1 cie del metal antes del recubrimiento, y otros factores ta  
les como la concentración de otros ingredientes en la com-  
5 posición de recubrimiento, y la proporción o la cantidad  
de acelerante empleado, afectan todas ellas a la elección  
exacta de temperatura, que puede variarse fácilmente en la  
práctica. La combinación de acelerantes de esta invención  
se usa corrientemente en cantidades tales que el clorato o  
el bromato, o la combinación de clorato y bromato, junto  
10 con la hidroxilamina, esté presente en el baño de recubri-  
miento en alrededor de 0,6% en peso de concentración. Sin  
embargo, pueden emplearse cantidades mayores o inferiores.

Después de la etapa de recubrimiento, el me-  
tal se lava con agua en un tratamiento de pulverización con-  
vencional, y después se trata con una disolución de un áci-  
15 do crómico o compuesto de cromo parcialmente reducido. El  
lavado final puede hacerse calentando a alrededor de 60°C  
a 71°C para facilitar el secado. El lavado final puede ha-  
cerse con un compuesto de cromo reducido del tipo descrito  
en las patentes de los EE.UU. Nos. 3.189.489 y 3.063.877.  
20 Pueden usarse además lavados finales distintos de dicroma-  
to. El líquido de lavado final tiene un pH usualmente de  
alrededor de 4 a 5. Después del lavado final el metal puede  
secarse al aire antes de pintarlo, aunque es preferible se-  
carlo en estufa a una temperatura de 121°C a 177°C durante  
25 unos 5 a 10 minutos. La superficie recubierta da una exce-  
lente adhesión de pintura y resistencia a la niebla salina.  
El procedimiento es una operación que produce relativamente  
poco lodo, dando al parecer el acelerante de agente reduc-  
tor la ventaja de un menor lodo y también el mayor peso de  
30 recubrimiento y menor tiempo de recubrimiento de un acele-

1 rante de agente oxidante, con la ventaja adicional de una  
mejor resistencia a la niebla salina. Aunque el procedimien  
to ha mostrado los mejores resultados sobre acero suave,  
puede usarse para recubrir varias aleaciones férreas, par-  
5 ticularmente vitrinas de acero, mobiliario, instalaciones  
de alumbrado, herramientas y similares. Cuando el metal fos-  
fatado ha de pintarse con deposición eléctrica, se prefiere  
añadir un líquido de lavado final con agua desionizada des-  
pués del lavado con dicromato en el procedimiento de cinco  
10 etapas.

Aunque no se pretende estar vinculado a nin-  
guna teoría particular, se cree que la particular eficacia  
de la combinación de acelerantes de esta invención se con-  
sigue por la mayor velocidad de ataque del metal por el áci-  
do fosfórico en el baño, causada por la presencia de agen-  
tes oxidantes, consiguiéndose simultáneamente un equilibrio  
de valencias entre la forma ferrosa y férrica del ión hie-  
rro presente en el baño como consecuencia de la presencia  
del agente reductor, sulfato de hidroxilamina. Se cree que  
20 el uso del acelerante en combinación puede afectar al equi-  
librio de ión férrico/ferroso en la superficie de separa-  
ción metálica, favoreciendo el desarrollo de un recubrimien-  
to de superior calidad. Esto parecería concordar con la com-  
posición conocida del recubrimiento de fosfato de hierro,  
25 que generalmente se considera que consta de un material com-  
plejo que contiene, entre otras cosas, vivianita que contie-  
ne hierro en ambos estados de valencia; véase, por ejemplo,  
"Theory and Practice of Phosphating", por Edward A. Rodzewich,  
de "Educational Series" patrocinada por American Electropla-  
30 ters Society. En cualquier caso, la mejora observada en el

1 peso de recubrimiento y en la calidad del mismo obtenidos  
usando la combinación de acelerantes indica un efecto si-  
nérgico, bien complementario o escalonadamente. La combina-  
ción permite el desarrollo de un recubrimiento de mucha ma-  
5 yor resistencia a la niebla salina a una temperatura infe-  
rior que la que podría obtenerse con el uso de cualquiera  
de los acelerantes sólo. Pueden obtenerse fácilmente pesos  
de recubrimiento en el intervalo de 322 a 538 mg por metro  
cuadrado a alrededor de 38°C en un tiempo de contacto de  
10 un minuto, en concentraciones de alrededor de 4% en peso  
de fosfato ácido de sodio y alrededor de 0,6% en peso del  
acelerante combinado. La invención considera también la adi-  
ción de la hidroxilamina fácilmente soluble a cualquier pro-  
cedimiento de recubrimiento convencional de fosfato de hie-  
15 rro acelerado con clorato. Puede esperarse una importante  
mejora en el peso de recubrimiento y en la resistencia a  
la niebla salina en cualquier operación con fosfato de hie-  
rro acelerado con clorato al añadir sulfato de hidroxilami-  
na en una concentración de alrededor de 0,05 a 5% en peso  
20 en el baño de trabajo. De modo similar, los procedimientos  
con fosfato de hierro que emplean hidroxilamina como acele-  
rante pueden mejorarse por adición de clorato o bromato se-  
gún este procedimiento de fosfatación mejorado.

La invención se comprenderá ahora de modo  
25 más completo con ayuda de los ejemplos que siguen, que se  
dan con el fin de ilustrar el procedimiento, y no han de  
considerarse como limitativos de la invención.

#### EJEMPLO 1

Se prepara una composición fosfatante con-  
30 centrada que contiene un acelerante de clorato, mezclando

1 lo siguiente:

	<u>kg</u>	<u>% en peso</u>
Acido fosfórico (25% en peso)	1,333	27,45
Carbonato de sodio	0,400	8,24
5 Nitrato crómico (aditivo de color)	0,003	0,07
Clorato de sodio	0,563	11,59
Agua	2,722	56,08

10 El carbonato de sodio se pone en suspensión en la mitad de la cantidad fórmula de agua y se mezcla cuidadosamente con ácido fosfórico por adición lenta para controlar la efervescencia. El agua restante, el nitrato crómico y el clorato de sodio, se mezclan con agitación para producir una solución transparente que tiene una densidad relativa de 1,289.

15 El concentrado se emplea para preparar un baño fosfatante a una concentración de 4% añadiendo 320 ml. de concentrado a agua corriente hasta completar un baño de 8 litros. Se añade al baño 45 ml. de una solución de sosa cáustica, preparada añadiendo 0,91 kg de sosa cáustica a 20 3,8 litros de agua. Se miden los parámetros de control del baño, y se encuentra que son los siguientes:

Acido libre 0,5  
Acido total 12,2

25 Dada la alta acidez total, se añaden 15 ml más de solución de sosa cáustica. Los parámetros de control, medidos de nuevo, son como siguen:

Alcalinidad 0,8  
Acido total 10,7  
pH 5,25

30 Unos paneles Q no pulidos de acero laminado

1 en frío de dimensiones 10,2 cm x 15,2 cm se limpian en un  
 limpiador alcalino fuerte a unos 71°C, y se tratan con la  
 solución de fosfato pulverizando la solución calentada a  
 5 to, usando una presión en boquilla de alrededor de 1,4 kg/cm<sup>2</sup>  
 manométricos, en una máquina de pulverización de laborato-  
 rio. Los resultados se muestran en la Tabla I que sigue.

TABLA I

Panel	Temp. del limpiador (°C)	Temp. del baño de fosfato (°C)	Alcali nidad	Acidez Total	pH	Peso de re- cubrimien- to (mg/m <sup>2</sup> )	Aspec- to del recubri- miento
10	71	45	0,8	10,7	5,25	no hay	casi
							recibimien- to desnudo
15	72	46	1,0	10,2	5,46	"	"
	71	46	1,1	10,3	5,54	fino-ca- si nada	delgado y pulve- rulento
20	71	46	1,3	10,2	5,64	delgado	zonas desnudas "ventanas"
	72	46	-	-	-	"	"
25	72	46	-	-	-	"	area menor y menos desnuda
30	71	44	1,3	10,3	5,56	"	buen reci- bimiento pero delga- do

1 TABLA I (continuación)

Panel	Temp. del limpiador (°C)	Temp. del baño de fosfato (°C)	Alcali nidad	Acidez total	pH	Peso de recubrimiento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del recubrimiento
5	8	69	47	-	-	-	delgado buen recubrimiento pero delgado
10	9	67	47	-	-	-	171 "

\*Después de tratar el panel nº 5 se añadieron 2 ml de solución de sosa cáustica al baño.

15 Al baño anterior se le añaden después 12,5 gramos de sulfato de hidroxilamina y 1 ml de sosa cáustica para ajustar el pH. Se tratan más paneles, con los resultados que se muestran en la Tabla II que sigue.

TABLA II

Panel	Temp. del limpiador (°C)	Temp. del baño de fosfato (°C)	Alcali nidad	Acidez total	pH	Sulfato de hidroxilamina (% de fórmula)	Peso de recubrimiento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del recubrimiento
25	1		1,2	12,3	5,29	3,0		
	2	80	45,5	1,4	12,2	5,40	3,0	261 recubrimiento más grueso muy bueno
30								

1

TABLA II (continuación)

	Panel	Temp. del limpiador (°C)	Temp. del baño de fosfato (°C)	Alca lini dad	Acidez total	pH	Sulfato de hi- droxil- amina (% de fórmula	Peso de recubri- miento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del re- cubri- miento
	3	75,5	47				3,0		recubri- miento más grosso muy bueno
10	4	73	46				"		"
	* 5	67	45,5				"	261	"
15	** 6			1,2	14,0	5,15	6,0		"
	*** 7			1,6	13,6	5,25	"		"
	8	75	46	1,8	13,5	5,32	"		"
	9	71	46				"		"
20	10	70	46				"		"
	11			1,4		5,25	"		"
	12	71	43	1,1	14,5	5,04	"		"
	13	74	48				"		"

\* Una vez recubierto el panel nº 5, se añadieron al  
25 baño 12,5 g más de sulfato de hidroxilamina.

\*\*\* Después de cada uno de los paneles 6 y 7 se añadieron  
3,5 ml y 2 ml respectivamente de disolución de sosa cáusti-  
ca para reducir la acidez total.

\*\*\* Después de cada uno de los paneles 10 y 11 se añadie-  
30 ron 1 ml y 1,5 ml respectivamente de ácido fosfórico para

1 reducir la alcalinidad.

Los recubrimientos obtenidos con adiciones de sulfato de hidroxilamina al baño de fosfatación demostraron una excepcional resistencia a la niebla salina cuando se trataron en ensayos típicos de niebla salina durante 5 96 y 168 horas.

#### EJEMPLO 2

Se prepara un baño de fosfatación disolviendo en agua una cantidad suficiente del concentrado acelerado con clorato descrito en el Ejemplo 1, para dar un baño que tiene una concentración de 4% (en vol/vol) que después se calienta a unos 49°C. En cada tratamiento se usan paneles Q de acero laminado en frío, no pulidos, de 10,2 cm x 15,2 cm. Tres paneles de cada tratamiento se pintan con pintura blanca Steelcase, y tres se pintan con blanco DuPont para frigoríficos después de un recubrimiento de fosfato de hierro con sulfato de hidroxilamina, como se indica en la Tabla III que sigue. Antes de la fosfatación, los paneles se limpian con un limpiador alcalino fuerte y se lavan con agua. Después se aplica la solución de fosfato por pulverización durante un tiempo de contacto de un minuto. Después de la fosfatación, los paneles se lavan con agua y se tratan por inmersión en un lavado final con compuesto de cromo reducido. Después del lavado final, los paneles se secan a unos 121°C durante unos ocho minutos. Después de enfriarlos, los paneles se pintan y la pintura se cura. Cada panel se raya después verticalmente hasta llegar al metal desnudo. Los paneles rayados se colocan en una cabina de niebla salina convencional y se someten a un ensayo típico de niebla salina durante 96 horas en el caso de 30

1 la pintura Steelcase, y 168 horas en el caso de la pintura  
 Blanca DuPont para refrigeradores. Los resultados se mues-  
 5 tran en la Tabla III siguiente. El fallo se mide a partir  
 de la rayadura, y se da en milímetros. Los resultados son  
 para tres paneles en cada caso.

TABLA III

	Trata- miento	Peso de recubri- miento	% de sul- hidroxil- amina	pH	Niebla salina 96 horas con Steelcase	Niebla salina 168 h. con DuPont para frigo- ríficos	Blanco
10	A	171	0	5,56	1,58 a 3,95	2,37 a 3,16;	6,32 max.
15	B	261	3	5,40	3,16 prome- dio trazas a 0,79 max.	trazas a 0,79;	1,58 max.
	C	264	6	5,32	trazas a 0,79; panel 1, 7,9	trazas a 0,79;	2,37 max.
20	D	342	6	5,04	trazas a 0,79 1,58 max.	trazas a 0,79;	1,58 max.

\* Este panel mostró resultados no consistentes con los  
 otros en el ensayo, y se considera que es anormal.

EJEMPLO 3

25 Este ejemplo es de comparación de recubri-  
 mientos de fosfato de hierro preparados a partir del acele-  
 rante combinado de esta invención, y a partir de un fosfa-  
 to de hierro convencional de limpieza y recubrimiento usan-  
 do sólo hidroxilamina como acelerante. Los paneles de ensa-  
 30 yo se limpian primero en un limpiador alcalino fuerte, y

1 se aplica por pulverización la composición fosfatante. Después de la fosfatación, se da a cada panel una inmersión de 20 a 30 segundos en un lavado final de compuesto de cromo parcialmente reducido. El tratamiento de limpieza y recubrimiento empleaba un baño preparado con una concentración de 1,5% (peso/vol) de una formulación fosfatante de limpieza y recubrimiento, preparada combinando 10,6 gramos de sulfato de hidroxilamonio con 109,4 gramos de una composición de fosfato alcalino que tenía los componentes siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>gramos/kg</u>
	Fosfato monosódico	704
	Fosfato disódico	118
	Microcel A (silicato de calcio)	26
15	Makon NF 12	10
	Plurafac RA 43	20
	Petro 22	10

Las condiciones y los resultados del tratamiento se muestran en la Tabla IV que sigue.

20 TABLA IV

Panel	Temp. (°C)	Acidez total	pH	Tiempo de pulverización (min)	Peso de recubrimiento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del recubrimiento
Un panel no pulido de 10,2 cm x 15,2 cm	48	9,8	5,55	1	216	azul característico
"	49			2	226	"
30 "	49,5			3	261	"

TABLA IV (continuación)

Panel	Temp. (°C)	Acidez total	pH	Tiempo de pulverización (min)	Peso de recubrimiento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del recubrimiento
-------	------------	--------------	----	-------------------------------	--	---------------------------

Seis paneles de acero laminado en frio de 10,2 cm x 30,5 cm	49,5			3		azul característico
---	------	--	--	---	--	---------------------

En el tratamiento según esta invención se empleó un baño preparado en forma de una concentración a 4% de la composición fosfatante acelerada con clorato descrita en el Ejemplo 1 y 0,12% en peso de sulfato de hidroxilamina. Los resultados de estos tratamientos se muestran en la Tabla V que sigue.

TABLA V

Panel	Temp. (°C)	Acidez total	Alcalinidad	pH	Tiempo de pulverización (min)	Peso de recubrimiento (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del recubrimiento
-------	------------	--------------	-------------	----	-------------------------------	--	---------------------------

Panel Q no pulido de 10,2 cm x 15,2 cm	49,5	10,8	0,4	4,95	1	377	azul claro
"	49,5				2	506	dorado
"	50				3	597	dorado violeta

Seis paneles de acero laminado en frio	50				3		"
--	----	--	--	--	---	--	---

1

EJEMPLO 4

Se prepara un concentrado para constituir baños de recubrimiento con la combinación de acelerantes de esta invención, combinando los ingredientes siguientes:

	<u>gramos/litro</u>	<u>% en peso</u>
5 Acido fosfórico (75% en peso)	346,23	26,64
Carbonato de sodio	103,92	8,00
Nitrato crómico (50%)	0,82	0,06
Clorato de sodio	146,16	11,25
10 Sulfato de hidroxilamina	38,60	2,97
Agua	<u>707,16</u>	<u>54,41</u>
	1342,89	103,33
Al combinar el ácido fosfórico y el carbonato de sodio hay		
15 una pérdida de dióxido de carbono	<u>-43,19</u>	<u>          </u>
bono	1299,70	100,00

Primero se pone el carbonato de sodio en suspensión en una parte del agua de formulación, y se añade lentamente el ácido fosfórico a la suspensión para controlar la velocidad de desprendimiento del dióxido de carbono que resulta. Los ingredientes restantes se añaden en el orden indicado y la mezcla se agita hasta que todos los ingredientes se han disuelto. Una solución al 1% del concentrado preparado de este modo en agua desionizada tiene

20 un pH de  $2,70 \pm 0,1$  a  $25^{\circ}\text{C}$  y una Acidez total de 3,6, es decir requiere  $3,5 \pm 0,2$  ml de hidróxido de sodio 0,1 N para valorar al rosa con fenolftaleína; la densidad relativa es  $1,303$  a  $15,5^{\circ}\text{C}$ .

El concentrado es suficientemente estable

30 para permitir su almacenamiento durante al menos una sema-

1 na. Pasada una semana, el concentrado puede reaccionar, ge  
nerando un gas. Para preparar una solución de recubrimien-  
to, el concentrado se añade simplemente a agua para dar al-  
rededor de 4% en vol/vol del concentrado en solución. El  
5 baño se calienta de unos 32°C a 54°C y se aplica por pulve  
rización.

#### EJEMPLO 5

Un baño de recubrimiento preparado a partir  
del concentrado del Ejemplo 4 al 4% en vol/vol se mantuvo  
10 una semana sin usarlo. Después, se trataron paneles de ensa  
yo limpios como se muestra en la Tabla VI que sigue.

#### TABLA VI

Panel	Temp (°C)	Acidez total	pH	Alcali nidad	Tiempo (min)	Peso de re cubrimien- to (mg/m <sup>2</sup> )	Aspecto del re- cubri- miento
Panel Q no pulido	49	11,7	4,92	0,5	1	403	azul claro dorado
"	49,5	"	"	"	2	645	azul/dorado
"	"	"	"	"	3	571	rojo/dorado

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la obtención de un recubrimiento de conversión de fosfato de hierro sobre superficies metálicas, que comprende preparar una solución acuosa que contiene entre alrededor de 5 y alrededor de 20 gramos por litro de fosfato ácido de sodio, entre alrededor de 3 y alrededor de 12 gramos por litro de clorato de sodio, y entre alrededor de 0,75 y alrededor de 3 gramos por litro de sulfato de hidroxilamina, mantener la temperatura de dicha solución entre alrededor de 32°C y 54°C, y pulverizar dicha solución sobre una superficie de metal durante un tiempo de contacto de alrededor de 0,5 a alrededor de 3 minutos.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha solución de revestimiento acuosa contiene también un ingrediente limpiador que comprende uno o más tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos en una cantidad de entre alrededor de 0,01% y alrededor de 0,1% en peso de dicha solución de revestimiento acuosa.

30

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el fosfato de metal alcalino está pre-

mle

1 - sente en una cantidad de alrededor de 7,5 a alrededor -  
 de 15 gramos por litro de fosfato ácido de sodio, el clo-  
 rato de sodio está presente en una cantidad de alrededor  
 5 - to de hidroxilamina está presente en una cantidad de al-  
 rededor de 1,5 a alrededor de 2 gramos por litro.

4ª.- Un procedimiento según la reivindica-  
 ción 3ª, en el que el pH de trabajo de dicha composición  
 se mantiene entre alrededor de 4,5 y alrededor de 5,5.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindica-  
 ción 4ª, en el que la composición de revestimiento se --  
 aplica a la superficie de metal por pulverización a una  
 presión en boquilla de entre 0,7 y 1,4 kg/cm<sup>2</sup> manométri-  
 cos durante un tiempo de contacto de entre alrededor de  
 15 0,5 y alrededor de 3 minutos, manteniéndose la tempera-  
 tura de la solución entre alrededor de 32°C y alrededor  
 de 54°C.

6ª.- Un procedimiento según la reivindica-  
 ción 5ª, en el que la superficie del metal se trata con  
 20 la solución de revestimiento de modo que se produce un -  
 revestimiento de 323 a 538 mg por metro cuadrado.

7ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE  
 UN RECUBRIMIENTO DE CONVERSION DE FOSFATO DE HIERRO SOBRE  
 SUPERFICIES METALICAS".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
 antecede, y para los fines que se han especificado.

*mle*

1

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

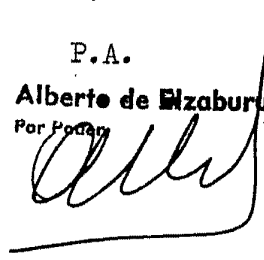
Madrid, 31. MAY 1979

5

P.A.

**Alberto de Ezaburu**

Por Poder



10

15

20

25

30

28059

JMS

