



ESPAÑA

...cedido el Registro de...
...con los datos que...
...siente descripción y según el...
...cedido de la Memoria adjunta.

ES

NUMERO	478.603
FECHA DE PRESENTACION	14.3.79

AI

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	62 FECHA	63 PAIS
61 NUMERO		
896.138	13.4.78	EE.UU.

67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23 F 7/10	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN REVESTIMIENTO DE FOSFATO SOBRE UN METAL DE BASE FERREA"

67 SOLICITANTE (S)

THE LEA MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

237 Aurora Street, Waterbury, Connecticut 06720, Estados Unidos de América

68 INVENTOR (ES)

Walter Amriens Vittands y William Michael McGowan

69 TITULAR (ES)

70 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.064)

OPUSCULO

1

Fundamento de la Invención1. Introducción

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento a partir de composiciones de fosfatación mejoradas sobre metales de base férrica.

2. Descripción de la Técnica Anterior

10

Como es bien sabido en la técnica, los revestimientos de fosfato son revestimientos de conversión para metales a base de hierro. Los revestimientos sirven como base para revestimientos orgánicos para ayudar a la conformación en frío, para mejorar la resistencia al desgaste o para comunicar color y proporcionar resistencia a la corrosión al metal de base. Los revestimientos, en su mayoría, son fosfatos de metales de la solución de fosfatación (el metal primario) y de hierro del metal de base. La formación de un revestimiento de fosfato es por contacto del metal de base con una composición de fosfatación, durante un tiempo y a una temperatura necesaria para proporcionar un revestimiento del espesor deseado. Los métodos y las composiciones para fosfatar son bien conocidos, y están expuestos en numerosas publicaciones, incluyendo, por ejemplo, The 44th Annual Edition of Metal Finishing Guidebook and Directory (4ª edición anual de la Guía y directorio de acabado de metales), Metal and Plastics Publications, Inc., Hackensack, New Jersey, 1976, págs. 554-566; Burns y Bradley, Protective Coatings for Metals (Revestimientos protectores para metales), Reinhold, 1967, 3ª edición,

15

20

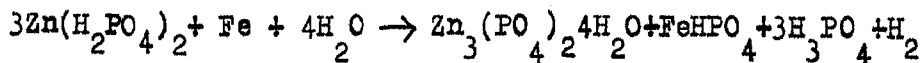
25

30

31079

págs. 568-575; y patentes de los EE.UU. nº 2.164.042, -
2.326.309 y 2.351.605, todo ello incorporado aquí por refe-
rencia.

Las composiciones para fosfatar una superficie
comprenden típicamente una solución ácida acuosa diluida,
de un fosfato metálico formado por disolución de una sal
de metal primario en ácido fosfórico, sal libre, ácido -
fosfórico, y un agente oxidante como acelerador. Lo más
frecuente es que la sal metálica disuelta en el ácido fog
fórico sea óxido de cinc, con formación de un fosfato de
cinc primario, pero a menudo se usan sales de manganeso y
hierro, ya sea solas o en combinación con el óxido de cinc.
Un revestimiento de fosfato se forma por ataque del ácido
fosfórico libre sobre la superficie del metal, liberando
hierro que pasa a solución, proporcionando así fosfato de
hierro en solución, además de los fosfatos de metal prima-
rio. En la interfase entre una superficie de metal de base
y la solución, el pH se altera, teniendo como resultado la
insolubilización de los fosfatos y precipitación de los -
mismos sobre la superficie del metal de base, formando el
revestimiento de conversión. Una reacción global para la
formación del revestimiento se puede escribir como sigue,
usando cinc como ilustrativo del metal primario en la solu-
ción:



La combinación de los fosfatos de cinc y hierro
en la anterior ecuación representa el revestimiento de fos-
fato.

Aunque los revestimientos de fosfato se han usa-

do durante muchos años, una limitación del uso de las soluciones usuales de fosfatación es la sensibilidad a la contaminación con exceso de fosfatos de hierro en solución. Una solución fresca de fosfatación está típicamente exenta de fosfatos de hierro. Así, un revestimiento producido con ella contendría una cantidad mínima de fosfato de hierro, derivado de la solubilización del hierro por ácido fosfórico. A medida que la solución de fosfatación se usa para fosfatar área superficial adicional, la concentración del hierro disuelto en la solución aumenta, teniendo como resultado el consiguiente aumento de fosfato de hierro en el revestimiento de fosfato. Algo de fosfato de hierro en el revestimiento es beneficioso, pero las cantidades excesivas perjudican a la calidad del revestimiento. Por tanto, cuando la concentración de hierro en solución se hace excesiva, es decir, en exceso de 0,5% en peso, la calidad del revestimiento está adversamente afectada, y en última instancia la solución de fosfatación ya no actuará.

Una limitación adicional con la mayoría de las soluciones de fosfatación conocidas es el requisito de que se utilicen a temperatura de funcionamiento relativamente alta, típicamente al nivel de 93°C. Esto causa dificultades en el control del baño, y da como resultado un exceso de consumo de energía.

En cuanto a los revestimientos de fosfato obtenidos a partir de composiciones de fosfatación conocidas, perfeccionan la resistencia a la corrosión de la superficie. Por ejemplo, típicamente, usando composiciones de fosfatación que contienen cinc como metal primario, tales revestimientos son capaces de soportar aproximadamente 2 a

8 horas de pulverización de sal en pesos de aproximadamente 2,15 a 3,23 miligramos por cm^2 . Se encuentra una resistencia disminuída a la pulverización de sal cuando el metal primario es manganeso. Sin embargo, para muchos fines es deseable una resistencia a la corrosión mayor.

Breve Sumario de la Invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición para producir revestimientos de fosfato sobre superficies de metal férreo, la cual composición es capaz de tolerar concentraciones aumentadas de hierro disuelto, típicamente el doble de la técnica anterior, sin efectos adversos sobre el revestimiento de fosfato o el comportamiento de la solución.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento de fosfato que producirá un revestimiento de fosfato denso y liso, a temperaturas de funcionamiento tan bajas como 60-77°C.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar revestimientos de fosfato sobre metal férreo, con resistencia a la corrosión mejorada, preferiblemente capaces de soportar más de 12 horas de pulverización de sal según los métodos de ASTM B-117.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

Con excepción de la adición de un trimetafosfato cíclico a la composición de fosfatación, las composiciones de la presente invención son las habitualmente utilizadas en la técnica. El metal primario de la composi-

ción de fosfatación es preferiblemente cinc, pero se puede usar manganeso solo o en mezcla con cinc, o se pueden usar combinaciones de metales tales como cinc-calcio y cinc-cal-
cio-manganeso. La concentración del metal primario puede
5 variar dentro de amplio intervalo, como es sabido en la técnica, dependiendo de cómo de abundante se quiera que sea el revestimiento de fosfato. Típicamente, la concentración varía de aproximadamente 0,1 a 3 moles por litro, proporcionando las concentraciones mayores unos revestimientos
10 más abundantes, es decir, 1,08 o más miligramos de revestimiento por cm^2 .

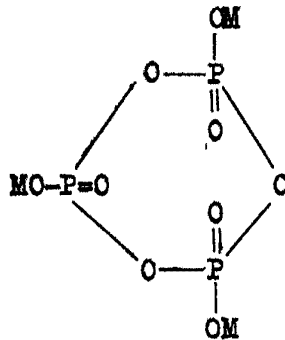
El ácido fosfórico se usa como fuente de acidez y como fuente de fosfato para formar fosfatos del metal - primario y del hierro disuelto. Su concentración puede tam-
15 bién variar dentro de límites amplios, dependiendo, de nuevo, del peso del revestimiento deseado. Típicamente, su concentración está comprendida entre aproximadamente 1 a 8 moles por litro. Solo como guía, se usa convenientemente en cantidad ligeramente mayor que la necesaria para mante-
20 ner el fosfato disuelto en solución.

Para aumentar la velocidad de la reacción de fos-
fatación e inhibir la acumulación de iones ferrosos en so-
lución, es habitual incluir un agente oxidante en la solu-
ción de fosfatación, denominado en la técnica acelerador.
25 Aceleradores típicos incluyen sales de nitritos, cloratos y peróxidos y ácidos oxidantes tales como ácidos nítrico y perclórico. Se han propuesto como aceleradores otros mate-
riales, incluyendo (1) agentes reductores tales como sulfi-
tos e hidroxilaminas, (2) compuestos orgánicos tales como
30 quinolina, toluidina y nitrofenoles, y (3) metales pesados

tales como cobre, níquel y cromo. Solo han conseguido importancia industrial grande como aceleradores los agentes oxidantes.

5 Como es sabido en la técnica, en las soluciones de fosfatación se incluyen otros aditivos tales como ajustadores de pH, niveladores, y similares. Tales materiales son usuales, y no se consideran parte del concepto de la invención aquí expuesto.

10 Las soluciones de fosfatación de la presente invención se caracterizan por la adición de un trimetafosfato cíclico según la fórmula:



15
20 donde M es un metal, preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo, aunque se pueden usar otros cationes metálicos siempre que no afecten adversamente a las propiedades del revestimiento de fosfato. La concentración del trimetafosfato se mantiene preferiblemente baja, proporcionando algún beneficio 0,001 moles por litro, y proporcionando las cantidades en aumento beneficios en aumento hasta un máximo de aproximadamente 0,15 moles por litro. Un intervalo preferido varía entre 0,01 y 0,1 moles por litro. A medida que la concentración aumenta por encima

25
30

de 0,15 moles por litro, la resistencia a la corrosión cae, pero luego vuelve a aumentar a medida que la concentración alcanza aproximadamente 0,25 moles por litro. En consecuencia, se pueden usar concentraciones mayores, pero se prefieren menos debido al coste, y además, a las concentraciones mayores, los resultados no son fácilmente reproducibles y los buenos resultados solo se pueden obtener con soluciones relativamente frescas. Por tanto, el intervalo de concentración para el trimetafosfato cíclico es aquella concentración que produzca una solución que cumpla los objetos de la presente invención, pero preferiblemente se usa el intervalo más bajo, más que los intervalos más altos.

Cualquier metal de base férrea al que se haya aplicado en la técnica anterior un revestimiento de fosfato se puede tratar con las composiciones de fosfatación de la presente invención. Primero se prepara la pieza según métodos de la técnica anterior, y luego se sumerge en la composición de fosfatación, mantenida a una temperatura preferiblemente entre 71 y 82°C, durante un tiempo suficiente para producir un revestimiento del espesor deseado. Se pueden usar temperaturas tanto mayores como menores que las expuestas en el intervalo preferido, pero los revestimientos producidos fuera del intervalo preferido pueden no ser de la misma calidad.

El ejemplo siguiente representa una composición de fosfatación preferida, según la invención, junto con un método ilustrativo para formar dicho revestimiento.

Ejemplo 1

Se prepara una composición acuosa concentrada de

* 5

10

15

20

25

30

200279

la siguiente composición:

	Acido fosfórico (75%)	380 g
	Acido nítrico (67%)	142 g
	Oxido de cinc	160 g
5	Trimetafosfato sódico	3,3 g
	Agua	hasta 1 litro

Para preparar un baño de funcionamiento, 7,5 partes del anterior concentrado se diluyen con 92,5 partes de agua, y para simular una formulación comercial usada se añade 0,7% en peso de hierro, en forma de lana de acero.

Se preparó un panel de ensayo, de acero, de 0,5 mm de espesor, nº 87, para fosfatar, por una secuencia de etapas que comprenden:

(a) Sumergir en limpiador alcalino caliente durante 10 minutos, a aproximadamente 82°C (limpiador S-9 de Lea Manufacturing).

(b) Aclarado en agua caliente (aproximadamente 77°C).

(c) Decapado en ácido clorhídrico al 10% en peso, por inmersión durante 10 minutos a temperatura ambiente.

(d) Aclarado en agua fría.

(e) Sumergir en acondicionador de ácido oxálico durante 1 minuto a temperatura ambiente.

(f) Aclarado en agua fría.

Tras la preparación del panel, se sumergió en la anterior composición mantenida a una temperatura de 77°C durante 20 minutos, se retiró y se aclaró. El revestimiento de fosfato así formado tiene un peso de aproximadamente 2,42 miligramos/cm².

La parte revestida se ensayó para determinar la resistencia a la corrosión, por métodos de pulverización de sal según ASTM B-117. El ensayo se interrumpió tras 24 horas sin fallo, estableciendo que la resistencia a la pulverización de sal excedía de 24 horas. El fallo se define, para los presentes fines, como oxidación tanto en los bordes afilados de la pieza como fácilmente visible sobre las superficies lisas. Se debe entender que el ensayo implica algún carácter subjetivo, y existe la posibilidad de error experimental.

Se repitió el método anterior, pero la formulación de fosfatación usada estaba exenta de trimetafosfato. El peso de revestimiento era aproximadamente 3,44 miligramos por cm^2 . El ensayo de pulverización de sal se repitió, y la pieza falló entre 4 y 6 horas de exposición.

Ejemplos 2-10

Se repitió el método del Ejemplo 1, pero la concentración del trimetafosfato sódico cíclico (TMF) se varió, con los resultados siguientes:

<u>Ej. nº</u>	<u>Concentración de TMF</u>	<u>Pulverización de sal en 24 hr</u>
2	0	falló
3	0,5	falló
4	1,0	falló
5	2,0	falló
6	3,3	pasó
7	25	pasó
8	50	falló
9	75	falló
10	100	pasó

Ejemplos 11 y 12

Se preparó una solución acuosa concentrada de la siguiente composición:

	Acido fosfórico (75%)	530,5 g
5	Carbonato de manganeso (45% Mn)	189,0 g
	Nitrato amónico	34,0 g
	Trimetafosfato sódico	5,0 g
	Agua	hasta 1 litro

10 Diez partes del anterior concentrado se diluyeron con 90 partes de agua, para preparar un baño de funcionamiento.

15 En este ejemplo se añadió 0,59% de hierro como lana de acero. El panel de ensayo, de 0,5 mm de espesor, nº 87, se sometió a chorro de arena para prepararlo. La pieza se sumergió en la formulación anterior durante 20 minutos a 74°C. El peso de revestimiento fue 2,21, y la resistencia a la pulverización de sal, de nuevo, excedió de 24 horas.

20 Se repitió el método sin el trimetafosfato, pero no se pudo obtener un revestimiento capaz de soportar ni siquiera 1 hora de pulverización de sal. Por tanto, se redujo el contenido de hierro a 0,31 por ciento, y se aumentó la temperatura a 93°C. El peso del revestimiento fue 2,74 miligramos por cm², y la resistencia a la pulverización de sal antes de fallo fue de 2 a 4 horas.

25

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 formación de un revestimiento de fosfato sobre un metal de base férrea, que comprende las operaciones de limpiar la superficie de dicho metal por tratamiento químico o mecánico para eliminar la suciedad y herrumbre de la superficie, y sumergir después dicho metal en una solución acuosa ácida de un fosfato primario que contiene como componente adicional un trimetafosfato cíclico en solución en una concentración de al menos 0,001 moles por litro, efectuándose dicha inmersión en dicha solución a una temperatura de por lo menos 65°C y durante un tiempo suficiente para que una parte tratada resista al menos 12 horas de niebla salina antes de su fallo empleando el procedimiento de ASTM-B-117.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde la solución de fosfato contiene ácido fosfórico libre.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde el fosfato primario de la solución de fosfato se selecciona del grupo de fosfato de zinc, manganeso, hierro y mezclas de los mismos.

30

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en donde el fosfato primario es de zinc.

31079

1 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,
en donde el trimetafosfato cíclico en la solución de fos-
fato es una sal de metal alcalino o alcalino-térreo del
mismo.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en donde la concentración varía entre 0,01 y 0,15 moles
por litro.

7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN RE-
VESTIMIENTO DE FOSFATO SOBRE UN METAL DE BASE FERREA.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

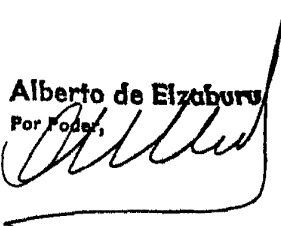
15

Madrid, 01.AGO.1979

P.A.

20

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



25

30

31079

JGA