



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900384611
Data Deposito	05/08/1994
Data Pubblicazione	05/02/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C		

Titolo

SOLUZIONE FOSFATICA ACQUOSA ACIDA E PROCESSO DI FOSFATAZIONE DI SUPERFICI METALLICHE CHE LA UTILIZZA

del metallo reagisce con la soluzione per formare uno strato di fosfato amorfo o cristallino, a seconda delle condizioni operative utilizzate.

Alcune soluzioni fosfatice hanno acquisito una notevole diffusione ed importanza commerciale; tali soluzioni solitamente contengono ioni fosfato, zinco e/o manganese ed eventualmente un componente scelto tra nichel, cobalto, rame, magnesio, calcio, nitrito, nitrato, clorato, e fluoruro.

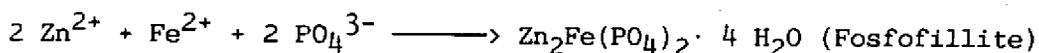
Allo stato attuale, sebbene le soluzioni fosfatice abbiano raggiunto livelli qualitativi soddisfacenti, si osserva una continua richiesta di miglioramenti soprattutto da parte dell'industria automobilistica, in seguito alle nuove esigenze dettate dall'evoluzione dei substrati metallici utilizzati. Inoltre il tempo di vita media attuale di una autovettura è poco più di 10 anni, mentre non è noto sino ad oggi un trattamento delle scocche capace di prevenirne la corrosione e di prolungarne la durata per un periodo di tempo così lungo.

I supporti metallici attualmente usati sono a base di ferro, alluminio e zinco, e preferibilmente acciai zincati (galvanizzati o elettrozincati), che si dimostrano i più adatti all'ottenimento di una migliore resistenza alla corrosione, dopo l'applicazione delle vernici. La particolare efficacia del rivestimento di zinco nella prevenzione dei fenomeni corrosivi e la sua buona adesività sono dovute alla reattività dello zinco stesso con la CO_2 e con l'ossigeno dell'aria, che porta alla formazione di

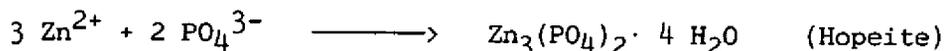
zinco-idrossi-carbonato, che aderisce velocemente alla superficie metallica inibendo ulteriori fenomeni corrosivi. Inoltre lo zinco svolge nei confronti dell'acciaio un ruolo di protezione catodica, agendo da anodo e corrodendosi a sua volta invece dell'acciaio stesso.

I meccanismi implicati nel procedimento di fosfatazione sembrano essere, nel caso di soluzioni a basso contenuto di zinco:

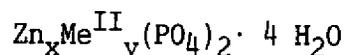
sull'acciaio



sullo zinco



Nel caso di soluzioni contenenti oltre a zinco anche altri ioni metallici Me^{II} , quali ioni manganese, magnesio ecc., lo strato fosfatico sembra essere costituito da:



ossia pseudo-Fosfofillite quando $x = 1$ e $y = 2$, e pseudo-Hopeite quando $x = 2$ e $y = 1$.

Nei processi di fosfatazione cristallina viene sempre utilizzato un accelerante, costituito generalmente da un agente ossidante di natura inorganica, o più raramente organica, mirante all'ottenimento del processo di conversione superficiale in tempi più brevi, industrialmente accettabili. L'accelerante raggiunge il duplice obiettivo di depolarizzare la superficie metallica trattata, agendo in particolare nelle zone a forte densità elettronica (microcatodiche), e contemporaneamente di ossidare i

metalli disciolti nella zona di attacco microanodico e farli precipitare come sali fosfatici insolubili.

E' noto nello stato della tecnica l'uso dei più svariati acceleranti, sia di natura ossidante che riducente, o ancora miscele di ossidanti e riducenti.

Fino ad oggi il nitrito (preferibilmente sotto forma di sale sodico) è stato il più impiegato tra i componenti esterni con funzione accelerante nei processi di fosfatazione microcristallina.

Il successo del nitrito trova valide ragioni nella sua facile reperibilità, basso costo ed accentuato potere ossidante. Tuttavia l'uso di nitrito e/o nitroderivati trova un limite insuperabile nell'insorgenza di problemi di natura ecologica, inconciliabili con le più recenti normative in materia. Tale composto presenta infatti una serie di controindicazioni tecniche ed ecologiche dovute alla sua limitata stabilità termica nelle condizioni operative comunemente utilizzate, instabilità che porta inevitabilmente alla formazione di ossidi di azoto: i vapori di ossido di azoto di formula generale NO_x immessi nell'atmosfera sono fortemente inquinanti ed aggressivi. Inoltre il nitrito presenta la tendenza alla trasformazione nei bagni di lavorazione in ioni nitrato, che necessitano di un successivo difficoltoso smaltimento negli impianti di depurazione. Tali problemi, sommati all'alto livello di pericolosità nelle operazioni di manipolazione e stoccaggio industriale del nitrito

(sostanza tossica e comburente secondo l'attuale classificazione a norma CEE), comportano elevati costi di gestione e la difficoltà di operare nel rispetto delle vigenti normative in materia.

Alla luce delle suddette problematiche appare evidente la necessità di trovare un sistema accelerante alternativo esente da nitroderivati, in grado di offrire però prestazioni tecnologiche almeno equivalenti a quelle dei processi tradizionali a base di nitrito.

In quest'ottica si è ritornati a prendere in considerazione l'idrossilamina, prodotto impiegato come accelerante di procedimenti di fosfatazione fin dai primi anni '50 e certamente assolutamente sicuro dal punto di vista ecologico.

I procedimenti che utilizzano idrossilamina si sono dimostrati tuttavia inapplicabili nella fosfatazione di acciai zincati, oltre che di superfici a base di alluminio e ferro, a causa della insorgenza di "white spots", ossia di piccole escrescenze puntiformi colorate in bianco di dimensioni variabili, con diametro medio di 50-150 μm e con altezza media di 100-400 μm , che si ritrovano statisticamente distribuite sulla superficie zincata dopo la fase di fosfatazione (D. Saatweber, Galvanized sheet and cationic ED primer: synergism for finishing optimisation, ATA 27/02/1989 in Milano Surface Finishing and Corrosion Protection in Automobilitic). La successiva verniciatura elettrocattodica, anziché correggere tali difetti,

riproduce fedelmente le estrusioni, replicando parimenti lo strato e rendendo quindi assolutamente inaccettabile il prodotto finito.

La natura chimica di tale fenomeno, noto nello stato della tecnica anche come "white specking" o "nubbing", non è ancora stata totalmente chiarita, anche se sembra avere origini di tipo elettrochimico: è stato infatti osservato che la polarizzazione catodica delle superfici zincate può prevenire la formazione di white spots (W. Rausch, Industrie Lackerbetrieb, 1981, 12, 413).

Si è rilevato che all'ingresso del bagno fosfatante le superfici metalliche da trattare, in particolare quelle a base di zinco, presentano solitamente delle aree residue non uniformi di ossidi.

Si vengono così a creare delle polarità preferenziali durante il procedimento di fosfatazione, il quale prevede sempre una prima fase di "decapaggio", in cui l'acido fosforico generatosi dal sistema fosfatico conduce un attacco superficiale acido. Nel mezzo acido si sviluppa una corrosione locale anodica, che porta alla formazione di piccoli crateri puntiformi caratterizzati da una vacanza di zinco dello strato superficiale. Nei punti della superficie in cui il ferro rimane esposto probabilmente agisce una "cella galvanica" tra il ferro stesso e lo zinco metallico, permettendo così la continuazione della dissoluzione dello zinco. Conseguentemente a ciò, è possibile che si abbia una precipitazione eccessiva di fosfati e di idrossidi di zinco, che si accumulano ai limiti del cratere. Sulle superfici finali

fosfatate si formerebbero quindi quei piccoli crateri nerastri caratterizzati da depositi laterali biancastri, costituiti in prevalenza da fosfati ed idrossidi di zinco, che causerebbero l'escrescenza vaporosa tipica del fenomeno (Guy Lorin, La phosphatation des metaux, 20-21, Edition Eyrolles 1973).

Come precedentemente detto, si è constatato che questo fenomeno è fortemente accentuato dall'uso di idrossilamina quale accelerante di fosfatazione.

Secondo la tecnica nota il rimedio ai white spots insorti dopo la fosfatazione può essere solo di tipo meccanico, ad es. carteggiando o distruggendo le efflorescenze per strofinamento con tessuto o carta. E' chiaro che un tale procedimento manuale implichi costi di mano d'opera troppo elevati per essere industrialmente accettabili.

Sono state anche indicate soluzioni diverse del problema dei white spots in casi specifici.

Ad es. il brevetto europeo EP 228.151 descrive un bagno di fosfatazione contenente zinco, ione PO_4 , manganese e ioni fluoruro; esso prevede l'utilizzo di diversi acceleranti, tra cui il nitrito ed i nitroderivati, ma non prevede l'uso di idrossilamina. Viene evidenziato però il problema della presenza di white spots, che può essere parzialmente arginato, secondo gli inventori, riducendo la concentrazione di ioni cloruro nella soluzione fosfatica e, ovviamente, anche di ioni clorato, che per riduzione generano lentamente cloruri.

Anche la domanda di brevetto inglese GB 2.179.680 identifica nella presenza di ioni cloruro una delle maggiori cause di formazione di white spots e propone una soluzione fosfatante per il rivestimento di superfici metalliche zincate capace di ridurre l'insorgenza di detto fenomeno. Tale risultato, peraltro non totalmente soddisfacente, verrebbe raggiunto annullando l'effetto dei cloruri con aggiunte proporzionali di fluoruri. La soluzione descritta deve infatti contenere fluoruri in quantità tale che il rapporto in peso F^-/Cl^- sia almeno di 8:1; inoltre la concentrazione di ioni cloruro non può essere superiore a 50 ppm, preferibilmente inferiore a 20 ppm, e gli eventuali pretrattamenti della superficie metallica devono essere condotti con soluzioni il cui contenuto di cloruri sia inferiore a 100 ppm. Tali limiti sono difficilmente proponibili a livello industriale, in quanto il valore di 20 o 50 ppm viene spesso superato dalla sola salinità dell'acqua di rete utilizzata, ed è comunque facilmente raggiunto anche in una vasca di fosfatazione preparata con acqua demineralizzata a causa del drag-out delle precedenti fasi di lavaggio con acqua di rete.

Il brevetto europeo EP 0 264 151 ricerca la soluzione al problema dei white spots nella fase di pretrattamento della superficie metallica e descrive un risciacquo, precedente alla fase di attivazione, con una soluzione contenente una miscela di nitriti, borati e silicati di sodio.

Il brevetto europeo EP 0 224 190 prevede invece l'utilizzo di una

soluzione attivante a base di fosfati di titanio, additivata di disodiotetraborato o altri borati alcalini in quantità tale che il rapporto PO_4 / B_4O_7 risulti maggiore o uguale a 1. L'aggiunta di B_4O_7 riduce la formazione di white spots a macchie, ma non è in grado di eliminare totalmente il fenomeno. Inoltre si evidenzia il grave problema di inquinamento dovuto alle elevate quantità di $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ previste da tale brevetto (4-8 g/l). Nessuno dei brevetti sopra citati utilizza l'idrossilammina come accelerante.

E' comunque chiaro che il problema dei white spots è un problema insoluto e che in particolare nessuna soluzione esiste per il caso in cui venga utilizzata come accelerante l'idrossilammina, che rende il problema particolarmente grave.

SOMMARIO

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che in una soluzione fosfatica acquosa acida, la presenza contemporanea di idrossilammina fosfato e di un tensioattivo cationico, in particolare un tensioattivo ammonico quaternario, consente di ottenere, in tempi compatibili con le esigenze industriali, rivestimenti fosfatici con buona resistenza alla corrosione ed adesione allo strato verniciante, senza alcuna insorgenza di white spots.

La presente invenzione riguarda inoltre un procedimento a spruzzo o ad immersione per la fosfatazione di superfici metalliche che utilizzi la suddetta soluzione, ad una temperatura compresa tra

40 e 55°C, in un tempo di 1-5 minuti.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Le caratteristiche ed i vantaggi della soluzione fosfatante e del procedimento che la utilizza, secondo la presente invenzione, saranno meglio illustrati nel corso della seguente descrizione dettagliata.

La presente invenzione si riferisce ad una soluzione fosfatica acquosa acida contenente idrossilammina fosfato ed un tensioattivo cationico, in particolare un tensioattivo ammonico quaternario, in determinate concentrazioni e in determinati rapporti tra di loro. Più precisamente la presente invenzione riguarda soluzioni fosfatanti contenenti da 0,6 a 3,0 g/l di idrossilammina fosfato e da 0,001 a 1 g/l di un tensioattivo cationico, e preferibilmente da 0,005 a 0,1 g/l. Il rapporto ponderale tra idrossilammina fosfato ed il tensioattivo cationico può variare tra 0,6 e 1000, e preferibilmente tra 10 e 200.

La soluzione eventualmente può contenere anche da 0,003 a 0,08 g/l di ioni rame, da 0,05 g/l a 0,3 g/l di almeno un agente sequestrante polifunzionale scelto nel gruppo costituito da complessanti poliacidi amminati con funzioni acceleranti, quale EDTA, e poliacidi organici, quali acido tartarico e citrico, e preferibilmente EDTA e/o acido tartarico, in quantità compresa tra 0,08 e 0,1 g/l, ed un agente emulsionante non ionico con funzioni di limitatore di schiuma, compatibile con il processo di fosfatazione ed i comuni trattamenti successivi di passivazione e

verniciatura, in quantità pari al 10-30% in peso rispetto al peso di detto tensioattivo cationico.

Le composizioni fosfatanti secondo la presente invenzione hanno convenientemente composizione compresa nei seguenti limiti:

- da 5 a 25 g/l di ioni fosfato;
- da 0,5 a 2,0 g/l di ioni zinco, e preferibilmente da 0,5 a 1,5 g/l;
- da 1,5 a 4,0 g/l di ioni nitrato;
- da 0,3 a 1,2 g/l di ioni manganese;
- da 0,001 a 0,1 g/l di ioni ferro;
- da 0,4 a 1,1 g/l di ioni nichel;
- da 0,3 a 1,2 g/l di ioni fluoruro totali, derivanti da acido fluoridrico, acido fluosilicico o altre fonti opportune;
- da 0,6 a 3,0 g/l di idrossilamina fosfato; e
- da 0,001 a 1 g/l di un tensioattivo cationico, e preferibilmente da 0,005 a 0,1 g/l.

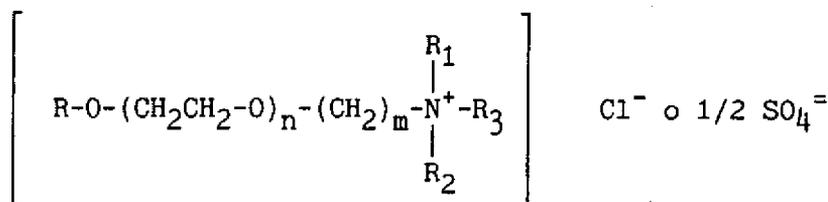
Nelle composizioni fosfatanti dell'invenzione, detti ioni nichel possono essere sostituiti da una combinazione di ioni cobalto e magnesio, in cui gli ioni cobalto sono presenti in quantità variabile da 0,05 a 0,2 g/l e gli ioni magnesio in quantità variabile da 0,5 a 1,5 g/l.

Poichè, come precedentemente detto, non è stata ancora chiarita la natura dei white spots, è anche difficile capire che tipo di azione generi il sistema idrossilamina fosfato/tensioattivo cationico.

La cosa è anche più sorprendente se si pensa che solo il fosfato di idrossilammina e non altri sali di idrossilammina portano al risultato voluto. E' difficile ipotizzare un qualsiasi meccanismo chimico di azione in cui ad agire sia il fosfato di idrossilammina e non, ad esempio, il solfato corrispondente.

E' anche sorprendente che tra i tensioattivi di diversa natura testati, i tensioattivi anionici presentano addirittura la tendenza ad esaltare il fenomeno di white spots, mentre i tensioattivi non ionici sono indifferenti rispetto all'insorgenza di tale fenomeno. Tra i tensioattivi cationici, particolarmente adatti si sono dimostrati i tensioattivi ammonici scelti nel gruppo comprendente:

- Coccodibenzilammonio cloruro, con catena alchilica costituita da 12-14 atomi di carbonio;
- Polipropossilati e polietossilati di alchilammonio cloruro e fosfato;
- Benzalconio cloruro e derivati, con catena laterale costituita da 12-14 atomi di carbonio;
- N-alchilammonio cloruro, con un residuo alchilico costituito da 12-18 atomi di carbonio ed i rimanenti costituiti da H e/o metile;
- Alchil poliglicoleteri di ammonio cloruro e solfato, di formula generale (I):

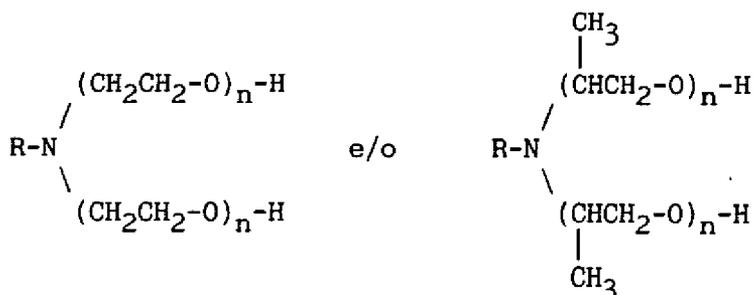


(I)

con $n = 4-18$, $m = 1$ o 2 , $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$ e/o metile, ed $R =$ alchile lineare o ramificato costituito da 10-22 atomi di carbonio.

Sono particolarmente preferiti i composti di formula (I) con $n = 10-12$, $m = 1$ o 2 , $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$ e/o metile ed $R =$ catena $C_{12}-C_{20}$, che si dimostrano estremamente efficaci nell'eliminazione di white spots.

Inoltre, i tensioattivi cationici secondo la presente invenzione possono formarsi in situ, nella soluzione fosfatante, per aggiunta al bagno fosfatante di un tensioattivo di formula:



in cui R ed n hanno i significati sopra riportati.

Anche se non è stato possibile dimostrare un chiaro nesso tra i cloruri presenti e la formazione di white spots, si è tuttavia trovato che è possibile ottenere la completa eliminazione di white spots in presenza di una quantità del tensioattivo cationico tale che il rapporto ponderale tensioattivo cationico/cloruri sia pari a 1/3.

Si è inoltre trovato che la presenza dello ione rame nella soluzione dell'invenzione concorre a migliorare la qualità dello strato fosfatico, rendendolo più conduttivo. L'utilizzo certamente vantaggioso dello ione rame è reso possibile dalla presenza del sistema idrossilamina fosfato/tensioattivo cationico, che inibisce comunque la formazione dei white spots. In assenza di tale sistema, gli ioni rame causano la formazione di white spots già in concentrazioni di 0,003-0,005 g/l.

La soluzione fosfatica secondo la presente invenzione presenta un valore di acidità totale compreso tra 10 e 28 punti, un valore di acidità libera compreso tra 0,5 e 2,0 punti, con un rapporto acido (rapporto tra acidità totale ed acidità libera) compreso tra 5 e 56 punti. Con tali valori di acidità la pellicola fosfatica può essere ottenuta in modo economico, senza che abbia luogo un'eccessiva corrosione della superficie metallica.

Nella presente descrizione, il valore di acidità totale si riferisce al numero di ml di NaOH 0,1 N (punti) necessari per titolare 10 ml della soluzione fosfatica dell'invenzione al viraggio della fenoftaleina; il valore di acidità libera si riferisce invece al numero di ml di NaOH 0,1 N (punti) necessari per titolare 10 ml della soluzione fosfatica dell'invenzione al viraggio del giallo di metile.

Il processo di fosfatazione secondo la presente invenzione può essere effettuato sia a spruzzo che per immersione o anche per combinazione dei primi due trattamenti, per un tempo di 1-5

minuti, ad una temperatura compresa tra 40 e 55°C. Temperature inferiori a detto intervallo richiederebbero tempi di lavorazione lunghi per ottenere un rivestimento accettabile, mentre una temperatura superiore accelererebbe la decomposizione dell'accelerante di fosfatazione, sbilanciando le concentrazioni dei componenti della soluzione e rendendo difficoltoso l'ottenimento di pellicole fosfatice soddisfacenti.

Lo strato di fosfato microcristallino ottenuto con il procedimento dell'invenzione è di 1,5-5,0 g/m².

Il procedimento dell'invenzione produce un effetto di eliminazione totale di white spots, con un fattore pratico superiore al 98%, sia con applicazione a spruzzo che per immersione.

La pellicola fosfatica viene applicata con risultati soddisfacenti anche su oggetti dalla forma complessa, quale la carrozzeria di un autoveicolo.

Quando il procedimento di fosfatazione dell'invenzione viene eseguito per immersione, la temperatura di esercizio è preferibilmente compresa tra 45 e 50°C, per un tempo di 2-5 minuti.

La soluzione fosfatica acquosa acida utilizzata in tale trattamento contiene preferibilmente da 13 a 15 g/l di ioni fosfato, da 1,0 a 1,5 g/l di ioni zinco, da 2,5 a 3,5 g/l di ioni nitrato, da 0,6 a 1,1 g/l di ioni manganese, da 0,001 a 0,05 g/l di ioni ferro, da 0,4 a 0,6 g/l di ioni nichel, da 0,6 a 0,8 g/l

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

di ioni fluoruro, da 1 a 2 g/l di idrossilammina fosfato, da 0,01 a 0,1 g/l di un tensioattivo cationico. La soluzione inoltre può contenere da 0,003 a 0,006 g/l di ioni rame e da 0,05 a 0,3 g/l di un agente sequestrante organico polifunzionale, preferibilmente EDTA e/o acido tartarico.

Sempre nel caso del procedimento ad immersione, il valore di acidità totale è compreso preferibilmente tra 18 e 22 punti, mentre l'acidità libera è compresa preferibilmente tra 1 e 2 punti. Detto procedimento ad immersione dà luogo a strati fosfatici microcristallini aventi un peso compreso tra 1,5 e 3,5 g/m² su substrati di ferro ed aventi peso compreso tra 2 e 5 g/m² su lamiere prerivestite.

Quando il procedimento di fosfatazione dell'invenzione viene eseguito a spruzzo, la temperatura di esercizio è preferibilmente compresa tra 45 e 50°C, per un tempo di 1-3 minuti, con pressione di spruzzo compresa tra 1 e 2,5 atm.

La soluzione fosfatica acquosa acida utilizzata in tale trattamento contiene preferibilmente da 9,0 a 11,2 g/l di ioni fosfato, da 0,8 a 1,2 g/l di ioni zinco, da 1,7 a 3,0 g/l di ioni nitrato, da 0,4 a 0,7 g/l di ioni manganese, da 0,001 a 0,04 g/l di ioni ferro, da 0,4 a 0,5 g/l di ioni nichel, da 0,4 a 0,7 g/l di ioni fluoruro, da 0,8 a 1,6 g/l di idrossilammina fosfato, da 0,01 a 0,1 g/l di un tensioattivo cationico. La soluzione inoltre può contenere da 0,003 a 0,006 g/l di ioni rame e da 0,05 a 0,3 g/l di un agente sequestrante organico polifunzionale.

preferibilmente EDTA e/o acido tartarico. Sempre nel caso di procedimento a spruzzo, il valore di acidità totale è compreso preferibilmente tra 13 e 14 punti, mentre l'acidità libera è compresa preferibilmente tra 0,6 e 0,8 punti. Detto procedimento a spruzzo dà luogo a strati fosfatici microcristallini aventi un peso compreso tra 1 e 3,5 g/m² su substrati di ferro ed un peso compreso tra 1,5 e 3,5 g/m² per lamiere ferrose rivestite con zinco mediante zincatura elettrolitica.

I trattamenti di immersione ed immersione/spruzzo vengono preferiti a quelli di spruzzo e spruzzo/immersione nel procedimento dell'invenzione.

Infine, un trattamento che combini lo spruzzo e l'immersione può essere effettuato con un'immersione di 100-200 secondi, alla temperatura di 45-50°C, seguita da uno spruzzo di 20-50 secondi, alla temperatura di 45-50°C; oppure il trattamento può prevedere uno spruzzo di 20-50 secondi, alla temperatura di 45-50°C, seguito da un'immersione di 100-200 secondi, alla temperatura di 45-50°C. La combinazione che prevede il trattamento di immersione seguito da spruzzo si rivela particolarmente vantaggiosa per oggetti di forma complessa, quali la carrozzeria di un autoveicolo.

Gli elementi che costituiscono la soluzione fosfatica acclusa acida secondo la presente invenzione possono essere ottenuti mediante aggiunta dei seguenti composti:

- Il fosfato di idrossilammina è un sale stabile che può essere

rappresentato con la formula $(\text{NH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ oppure $(\text{NH}_3\text{OH})_3 \cdot \text{PO}_4$.
Si vuole qui sottolineare ancora una volta l'impossibilità di utilizzare nelle soluzioni fosfatice dell'invenzione un sale di idrossilammina diverso dal fosfato. In particolare sarebbe auspicabile, da un punto di vista industriale, impiegare il solfato di idrossilammina, un sale stabile, di basso costo e facilmente reperibile in commercio. E' stato tuttavia accertato che ciò è impossibile in quanto gli ioni solfato favoriscono la formazione di white spots se presenti in quantità superiori a 500 ppm, svolgendo in sostanza la stessa azione degli ioni cloruro.

- Come fonte di ione fosfato possono essere utilizzati anidride fosforica, acido fosforico, fosfato di zinco, monoidrogenofosfato di zinco, diidrogenofosfato di zinco, fosfato di manganese, monoidrogenofosfato di manganese, diidrogenofosfato di manganese ecc., preferibilmente acido fosforico.

- Come fonte di zinco possono essere utilizzati ossido di zinco, carbonato di zinco ecc., preferibilmente ossido di zinco.

- Come fonte di manganese possono essere utilizzati carbonato di manganese, ossido di manganese, i fosfati di manganese sopra menzionati ecc., preferibilmente carbonato di manganese.

- Come fonte di ferro viene utilizzato preferibilmente nitrato ferrico; tuttavia, durante lo stadio iniziale di preparazione del bagno fosfatante, il ferro può anche non venire aggiunto a tale bagno, in quanto gli ioni ferro possono derivare spontaneamente dalle superfici a base di ferro sottoposte ai procedimenti di

fosfatazione in seguito all'attacco acido.

- Come fonte di nichel possono essere utilizzati nitrato di nichel, carbonato di nichel, fosfato di nichel ecc., preferibilmente nitrato di nichel.

- Come fonte di ioni fluoruro possono essere utilizzati acido fluosilicico, acido fluoridrico, acido fluoborico e loro sali metallici, preferibilmente acido fluosilicico.

- Lo ione rame viene preferibilmente aggiunto alla soluzione sotto forma di nitrato di rame.

Infine eventuali modifiche o aggiunte alla soluzione, miranti all'ottenimento dei valori di acidità sopra menzionati, possono essere ottenute per mezzo di idrossidi di metalli alcalini e idrossido d'ammonio, preferibilmente mediante idrossido di sodio.

Le superfici metalliche trattate secondo la presente invenzione comprendono superfici a base di ferro, di zinco, di alluminio e/o loro rispettive leghe. Tali superfici metalliche possono essere trattate sia separatamente che in combinazione. Il nuovo processo è particolarmente vantaggioso se il trattamento viene effettuato su un manufatto che comprende sia una superficie a base di ferro che una superficie a base di zinco, come ad esempio si verifica nella carrozzeria di un autoveicolo.

Esempi di superfici a base di zinco sono lamiera d'acciaio zincata, lamiera d'acciaio schimpassata, lamiera d'acciaio zincata per elettrodeposizione, lamiera d'acciaio placcata in lega di zinco per elettrodeposizione e lamiera d'acciaio

complessa zincata per elettrodeposizione.

Le soluzioni fosfatiche acquose acide secondo la presente invenzione possono essere opportunamente preparate diluendo un concentrato acquoso contenente le quantità di elementi della soluzione nei dovuti rapporti in peso tra di loro ed aggiungendo infine alcuni elementi necessari, quali aggiustatori di pH o acceleranti.

Il presente procedimento prevede vantaggiosamente delle fasi di pre-trattamento delle superfici metalliche, che consistono in una fase di sgrassaggio che può essere condotta con agenti sgrassanti debolmente o fortemente alcalini o con sgrassanti acidi, seguita e/o preceduta da un risciacquo con acqua. Quindi le superfici possono essere sottoposte ad un trattamento di condizionamento con una soluzione di titanio o zirconio. Si dimostra particolarmente adatta allo scopo una soluzione contenente 0,0003-0,05% di titanio su supporto fosfatico e preferibilmente contenente 0,0005-0,001% di titanio.

Inoltre, dopo il procedimento di fosfatazione dell'invenzione, soprattutto nei casi in cui sia prevista una successiva fase di rivestimento, le superfici fosfatate sono vantaggiosamente sottoposte a post-trattamenti quali un risciacquo con una soluzione cromica diluita, contenente ad esempio 0,025-0,1% di cromo sotto forma di cromo (III), cromo (VI) o una loro miscela. Alternativamente possono essere effettuati dei risciacqui che prevedono lavaggi con soluzioni acquose contenenti poli-4-vinil-

fenoli o i prodotti di condensazione di questi ultimi con un'aldeide od un chetone.

Inoltre possono esser effettuati trattamenti di passivazione che utilizzano sali di metalli quali alluminio, zirconio ecc.

Dopo i suddetti risciacqui finali, le superfici presentano una buona resistenza alla corrosione ed una buona adesività allo strato verniciante successivamente applicato mediante verniciatura elettrocattodica, non essendo presente alcuna insorgenza di white spots.

A scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione, vengono riportati i seguenti esempi.

ESEMPIO 1

Influenza dei tensioattivi anionici, cationici e non ionici sulla formazione dei WS.

Materiali e metodi

Le prove sono state effettuate utilizzando lamiere acciaiase rivestite con processo di zincatura elettrolitica su entrambe le facce con spessore di 8-10 μm di zinco. Le suddette lamiere sono state trattate secondo il seguente ciclo operativo:

FASE DI SGRASSAGGIO

E' stata impiegata una soluzione di un agente sgrassante contenente:

Sodio Fosfato Bisodico	ca. 7 g/l
Sodio Metasilicato $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	ca. 7 g/l
Sodio Fosfato Trisodico $\cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	ca. 3 g/l

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

Sodio Pirofosfato Neutro	ca. 1,8 g/l
Tensioattivi non ionici	ca. 1 g/l
Idrotropi	ca. 1 g/l

Il trattamento è stato eseguito per immersione ad una temperatura compresa tra 55 e 60°C, per un tempo di 3-5 minuti.

FASE DI ATTIVAZIONE

E' stata utilizzata una soluzione attivante contenente:

Titanio	5-6 mg/l
PO ₄	150-200 mg/l
P ₃ O ₁₀	450-500 mg/l

Il trattamento è stato eseguito ad immersione alla temperatura di 20°C, per 1 minuto.

FASE DI FOSFATAZIONE

Il trattamento di fosfatazione è stato attuato per immersione alla temperatura di 50°C, per il tempo di 3 minuti, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica.

Sono state utilizzate tre diverse soluzioni fosfatanti contenenti:

PO ₄	ca. 13-15 g/l
Zinco	ca. 1-1,2 g/l
NO ₃	ca. 3-3,5 g/l
Manganese	ca. 1-1,2 g/l
Nichel	ca. 0,4-0,5 g/l
Ferro	ca. 0,005-0,02 g/l

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l. 

Fluoruri totali	ca. 660-715 mg/l
Acidità Totale	18 punti
Acidità Libera	1,8 punti

Alle suddette soluzioni è stato aggiunto fosfato di idrossilammina (2 g/l), 100 ppm di ioni cloruro (0,1 g/l) ed un tensioattivo in concentrazione di 0,1 g/l:

- al BAGNO 1 è stato aggiunto un agente emulsionante non ionico costituito da un copolimero a blocchi ossido di etilene - ossido di propilene;

- al BAGNO 2 è stato aggiunto un tensioattivo cationico che rientra nella presente invenzione, ed in particolare cloruro di alchil poliglicoletere di ammonio di formula (I), con $R = C_{12}$, $n=11$ e $m=1$;

- al BAGNO 3 è stato aggiunto un tensioattivo anionico, ed in particolare sodio dodecilbenzensolfonato.

Dopo essere state sottoposte alle suddette fasi del ciclo operativo, le lamiere sono state analizzate.

La rilevazione dei white spots è facilmente attuabile anche ad occhio nudo, ma preferibilmente al microscopio ottico, perchè costituita da efflorescenze puntiformi a forma di microcupole, del diametro di 0,5-1,5 mm, che spiccano in modo netto come efflorescenze bianche sulla superficie grigia della lamiera elettrozincata fosfatata.

Risultati:

BAGNO di fosfatazione	rilevazione di white spots (WS)
1	WS presenti sulle lamiere
2	WS assenti sulle lamiere
3	WS presenti massicciamente sulle lamiere

I risultati di tale prova dimostrano che i tensioattivi non ionici non impediscono la formazione di white spots, mentre i tensioattivi anionici la favoriscono ed i tensioattivi cationici dell'invenzione la inibiscono.

ESEMPIO 2

Determinazione del rapporto tra tensioattivo cationico dell'invenzione e ioni cloruro, efficace nell'eliminazione del fenomeno di white spots.

Materiali e metodi

Le prove sono state effettuate utilizzando lamiere acciaiase FePO_4 rivestite con processo di zincatura elettrolitica su entrambe le facce con spessore di 8-10 μm di zinco. Il ciclo di pretrattamento sgrassante ed attivante seguito è analogo a quello riportato nell'Esempio 1.

Il trattamento di fosfatazione è stato effettuato per immersione alla temperatura di 50°C , per il tempo di 3 minuti, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica.

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

Ad un bagno di fosfatazione di composizione analoga a quello descritto nell'Esempio 1 sono stati aggiunti 2 g/l di fosfato di idrossilammina e 100 ppm di ioni cloruro (0,1 g/l). Sono state inoltre effettuate delle aggiunte successive di cloruro di alchil poliglicoletere di ammonio di formula (I) dove $R = C_{12}$, $n=11$ e $m=1$, per determinare la concentrazione di tensioattivo cationico necessaria per la totale eliminazione di white spots anche in presenza di ioni cloruro, che sembrano creare la situazione peggiore.

Risultati:

tensioattivo	rilevazione di white spots (WS)
0 ppm	presenti WS
5 ppm	presenti WS
10 ppm	presenti WS
15 ppm	presenti WS
20 ppm	presenti WS
30 ppm	assenti WS

I risultati di tale prova indicano che un rapporto tra il tensioattivo cationico dell'invenzione e ioni cloruro di 1/3 è sufficiente ad eliminare il fenomeno di white spots.

ESEMPIO 3

Determinazione della quantità massima del tensioattivo cationico dell'invenzione accettabile nella fosfatazione del ferro.

Materiali e metodi

Sono state analizzati due tipi di lamiere ferrose:

TIPO 1 - laminato a freddo tipo $FePO_4$, conforme alla norma UNI 5961-67 (Aprile 1967), di comune utilizzo autoveicolistico;

TIPO 2 - lamiera ferrosa laminata a freddo dello spessore di 0,8 mm, del tipo R, commercializzato dalla ditta Q-Panel (U.K.), a norma 750.

Dette lamiere sono state trattate secondo lo stesso ciclo di pretrattamento sgrassante ed attivante descritto nell'Esempio 1.

Il trattamento di fosfatazione è stato effettuato per immersione alla temperatura di 50°C, per un tempo di 3 minuti, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica. E' stata utilizzata una soluzione fosfatante contenente:

PO_4	ca. 13-15 g/l
Zinco	ca. 1-1,2 g/l
NO_3	ca. 3-3,5 g/l
Manganese	ca. 1-1,2 g/l
Nichel	ca. 0,4-0,5 g/l
Ferro	ca. 0,005-0,02 g/l
Fluoruri totali	ca. 660-715 mg/l
Acidità Totale	18 punti
Acidità Libera	1,5 punti

Alla suddetta soluzione sono stati aggiunti 2 g/l di fosfato di

idrossilammina, 150 ppm di ioni cloruro (0,15 g/l) e cloruro di alchil poliglicoletere di ammonio di formula (I), dove $R = C_{12}$, $n=11$ e $m=1$, in quantità crescenti; dopo ogni aggiunta del tensioattivo cationico, i lamierini opportunamente pretrattati sono stati fosfatati secondo le modalità sopra menzionate ed è stata osservata la natura dello strato fosfatato così ottenuto.

Risultati:

tensioattivo (mg/l)	qualità dello strato fosfatato	
	TIPO 1	TIPO 2
0	buona	buona
300	buona	buona
500	buona	buona
700	buona	buona
1000	buona	buona

Tali risultati dimostrano che i tensioattivi cationici secondo la presente invenzione non influiscono sulla fosfatazione del ferro; non vi sono quindi limiti alla loro concentrazione nel bagno di fosfatazione fino a 1000 ppm (1 g/l).

ESEMPIO 4

Influenza dei tensioattivi cationici dell'invenzione sulla fosfatazione di lamiera di ferro e di lamiera zincate.

Materiali e metodi

Le prove sono state svolte utilizzando delle lamiera ferrose rivestite con zinco su due facce mediante processo di

elettrodeposizione, ossia con zincatura elettrolitica.

Le lamiere sono state preventivamente trattate secondo le fasi di sgrassaggio e di attivazione descritte nell'Esempio 1. Quindi sono state sottoposte alla fase di fosfatazione in presenza ed in assenza del tensioattivo cationico dell'invenzione di formula (I), dove $R = C_{12}$, $n=11$ e $m=1$.

Il trattamento di fosfatazione è stato attuato per immersione alla temperatura di 50°C , per un tempo di 3 minuti, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica. E' stata utilizzata una soluzione fosfatante contenente:

PO_4	ca. 13-15 g/l
Zinco	ca. 1-1,2 g/l
NO_3	ca. 3-3,5 g/l
Manganese	ca. 1-1,2 g/l
Nichel	ca. 0,4-0,5 g/l
Ferro	ca. 0,005-0,02 g/l
Fluoruri totali	ca. 660-715 mg/l
Fosfato di idrossilammina	ca. 2 g/l
Acidità Totale	18 punti
Acidità Libera	1,5 punti

Alla suddetta soluzione sono stati aggiunti rispettivamente 50 ppm (soluzione A), 100 ppm (soluzione B) e 150 ppm di ioni cloruro (soluzione C).

Per comparazione, sono state preparate delle soluzioni contenenti le quantità di cloruro sopra menzionate, unitamente al tensioattivo cationico della presente invenzione, addizionato in quantità crescenti pari a 30 ppm (soluzione A'), 60 ppm (soluzione B') e 90 ppm (soluzione C'). In queste tre ultime soluzioni è stato aggiunto anche un limitatore di schiuma. Dopo avere sottoposto le suddette lamiere al ciclo operativo descritto, è stata valutata ad occhio nudo la presenza di white spots.

Risultati:

soluzione	concentrazione Cl^-	concentrazione tensioattivo	rilevazione di white spots (WS)
A	50 ppm	assente	alcuni WS
A'	50 ppm	30 ppm	no WS
B	100 ppm	assente	molti WS
B'	100 ppm	60 ppm	no WS
C	150 ppm	assente	moltissimi WS
C'	150 ppm	90 ppm	no WS

Tali risultati dimostrano che i tensioattivi cationici secondo la presente invenzione inibiscono in modo efficiente la formazione di white spots.

ESEMPIO 5

Influenza dei tensioattivi cationici dell'invenzione sulla resistenza alla corrosione e sull'adesione ad umido degli strati fosfatici dopo verniciatura.

Materiali e metodi

Le prove sono state effettuate utilizzando tre tipi di lamiera:

TIPO 1 - pannelli in acciaio laminato a freddo $FePO_4$;

TIPO 2 - pannelli in acciaio elettrozincato su entrambe le facce,
con spessore di 7 μm di zinco;

TIPO 3 - pannelli in acciaio zincato a caldo a finitura liscia,
con spessore di 10-11 μm di zinco.

Le suddette lamiera sono state trattate secondo il seguente ciclo operativo:

FASE DI SGRASSAGGIO

E' stata impiegata una soluzione di un agente sgrassante contenente:

Sodio Fosfato Bisodico	ca. 7 g/l
Sodio Metasilicato $\cdot 5 H_2O$	ca. 7 g/l
Sodio Fosfato Trisodico $\cdot 12 H_2O$	ca. 3 g/l
Sodio Pirofosfato Neutro	ca. 1,8 g/l
Tensioattivi non ionici	ca. 1 g/l
Idrotropi	ca. 1 g/l

Il trattamento è stato eseguito per immersione ad una temperatura compresa tra 50 e 60°C, per un tempo di 2-5 minuti.

FASE DI RISCIAQUO

Il risciacquo è stato eseguito con acqua di rete a temperatura ambiente.

FASE DI ATTIVAZIONE

E' stata utilizzata una soluzione attivante contenente:

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l. 

Titanio	8-9 mg/l
PO ₄	130-150 mg/l
P ₂ O ₇	350-400 mg/l

Il trattamento è stato eseguito per immersione ad una temperatura compresa tra 20 e 40°C, per un tempo compreso tra 30 secondi e 120 secondi.

FASE DI FOSFATAZIONE

La fase di fosfatazione è stata attuata sia a spruzzo (A), che per immersione/spruzzo (B).

A) Il procedimento di fosfatazione è stato attuato a spruzzo alla temperatura di circa 50°C, per un tempo di 180 secondi.

E' stata utilizzata una soluzione fosfatante contenente:

Fosfato di idrossilammina	1,3 g/l
Tensioattivo cationico di formula (I)*	0,02 g/l
PO ₄	21 g/l
Zinco	0,6 g/l
NO ₃	3 g/l
Manganese	1 g/l
Magnesio	1 g/l
Cobalto	0,1 g/l
Ferro	0,01 g/l
Fluoruri totali	780 mg/l
Acidità Totale	24,5 punti
Acidità Libera	1,0 punti

* Detto tensioattivo cationico è cloruro di alchil

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

poliglicoletere di ammonio di formula (I), dove $R = C_{12}$, $n = 11$ e $m = 1$.

B) Il trattamento di fosfatazione è stato attuato per immersione/spruzzo: la prima fase di immersione è stata condotta alla temperatura di circa $50^{\circ}C$, per un tempo di 180 secondi, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, o opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica, seguita dalla seconda fase a spruzzo per un tempo di 30 secondi.

E' stata utilizzata una soluzione fosfatante contenente:

Fosfato di idrossilammina	1,5 g/l
Tensioattivo cationico di formula (I)*	0,02 g/l
PO_4	23,5 g/l
Zinco	0,7 g/l
NO_3	3,5 g/l
Manganese	1,1 g/l
Magnesio	1,1 g/l
Cobalto	0,11 g/l
Ferro	0,01 g/l
Fluoruri totali	880 mg/l
Acidità Totale	27,5 punti
Acidità Libera	1,3 punti

* Detto tensioattivo cationico è cloruro di alchil poliglicoletere di ammonio di formula (I), dove $R = C_{12}$, $n = 11$ e $m = 1$.

FASE DI RISCIAQUO

Il risciacquo è stato eseguito con acqua di rete a temperatura ambiente.

FASE DI PASSIVAZIONE

Il trattamento è stato eseguito alla temperatura di 20-40°C, per il tempo di 30-120 secondi, per immersione in una soluzione passivante contenente:

$H_2Cr_2O_7$	0,15 g/l
$Cr(NO_3)_3$	0,20 g/l

FASE DI RISCIAQUO CON ACQUA DEIONIZZATA

Il lavaggio è stato eseguito per immersione in acqua deionizzata a temperatura ambiente, per un tempo di 10-60 secondi.

Le suddette lamiere sono state sottoposte alle fasi del ciclo operativo sopra descritto, ottenendo strati fosfatici di aspetto uniforme e morfologia microcristallina, con pesi fosfatici variabili da 1,5 a 3,5 g/m^2 su lamiere ferrose e da 2 a 4,5 g/m^2 su lamiere elettrozincate o zincate a caldo.

I pesi degli strati fosfatici ottenuti, calcolati secondo la regola UNI/ISO 3892, sono riportati di seguito:

PROCESSO DI FOSFATAZIONE	PESO DELLO STRATO FOSFATICO (g/m^2)		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
SPRUZZO	2,0	3,5	3,0
IMMERSIONE/SPRUZZO	3,0	4,0	3,0

Le lamiere sono state quindi verniciate con un tipico ciclo a tre mani per autoveicoli (primer catodico epossidico, fondo

epossidico e topcoat di smalto alchidico), ottenendo uno spessore totale di 95-105 μm , e sono state successivamente sottoposte a test di adesione e corrosione accelerata.

Test di resistenza alla corrosione dopo impatto con corpi solidi ed incisione (scab corrosion test)

Le lamiere, verniciate come precedentemente descritto, sono state sottoposte ad un test di corrosione secondo la norma FIAT 500412 (metodo di prova 50493/02), basato sulla comparsa di corrosione nelle zone dei provini interessati dall'impatto di corpi solidi e sulla valutazione della propagazione della corrosione oltre una linea d'incisione.

I provini in esame sono stati preliminarmente condizionati mediante immersione in acqua demineralizzata a 38°C, per 120 ore; sono stati quindi asciugati ed i loro bordi sono stati protetti con nastro adesivo o con cera. Dopo aver lasciato trascorrere almeno un'ora da detto pretrattamento, su metà superficie del provino sono state scagliate pietre di dimensioni standardizzate mediante un dispositivo a spruzzo d'aria in un "gravellometer", mentre sulla restante metà del provino è stata praticata, con una punta di incisione, un'incisione a 45° rispetto ai bordi del provino, fino a scoprire il metallo di supporto.

I provini sono stati quindi sistemati su un'apposita rastrelliera per la collocazione agli agenti atmosferici, esposta all'aperto in modo che non venga bagnata da eventuali piogge, e sono stati bagnati due volte alla settimana con una soluzione di NaCl al 5%.

Dopo un periodo di esposizione di 6 mesi, è stata misurata la penetrazione sotto-pellicolare, ossia l'entità di propagazione della corrosione oltre la linea di incisione ed intorno ai punti di impatto ossidati, ottenendo i seguenti risultati:

TIPO DI LAMIERA	CORROSIONE (mm) fosfatazione(A)	CORROSIONE (mm) fosfatazione(B)
Tipo 1	0-1	0-0,5
Tipo 2	2	1-1,5
Tipo 3	0	0

In considerazione del fatto che la penetrazione massima concessa dalla suddetta norma FIAT è di 8 mm dopo un periodo di esposizione di 1 mese, i risultati ottenuti sono soddisfacenti.

Test di adesione a umido (Wet Adhesion)

Le suddette lamiere, dopo almeno 48 ore dalla verniciatura, sono state sottoposte ad un test di adesione a umido allo scopo di verificare l'adesione del film di vernice allo strato metallico, attraverso l'incisione a griglia dello stesso con uno speciale coltello a sei lame (della Braive Instruments - Belgio) fino a raggiungere il metallo base, e due successivi strappi con nastro adesivo fatto aderire con pressione dell'unghia alla superficie (nastro Scotch Brand Tape 610), dopo invecchiamento artificiale.

Tale invecchiamento è stato eseguito per immersione dei campioni in esame in acqua demineralizzata per un periodo di 120 ore, alla temperatura di $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

L'adesione dopo quadrettatura è stata misurata con il suddetto Tape Test, secondo il metodo ANSI/ASTM D 3359-76, ottenendo i risultati sotto riportati:

TIPO DI LAMIERA	ADESIONE A UMIDO* fosfatazione(A)	ADESIONE A UMIDO* fosfatazione(B)
Tipo 1	5	5
Tipo 2	5	5
Tipo 3	5	5

* Secondo la scala di adesione della suddetta norma ANSI/ASTM, 5 indica nessun distacco della superficie di vernice incisa del campione, mentre 0 indica un distacco superiore al 65% di detta superficie.

Test di resistenza della pellicola di vernice a colpi di pietra

Le lamiere, verniciate come precedentemente descritto, sono state sottoposte ad un test di resistenza a colpi di pietra in un apposito "gravellometer", secondo la norma ASTM D 3170-74.

TIPO DI LAMIERA	RESISTENZA AI COLPI DI PIETRA**	
	fosfatazione(A)	fosfatazione(B)
Tipo 1	7B	7B
Tipo 2	7B	7B
Tipo 3	6B	6B

** La valutazione della resistenza ai colpi di pietra è stata effettuata mediante il grado di scheggiatura, dato dalla combinazione del numero e del diametro delle scheggiature

riscontrate. La definizione del grado di scheggiatura è stata effettuata per confronto visivo con delle fotografie di riferimento: 1 D indica più di 250 scheggiature di diametro superiore a 6mm, su un provino di 5 x 5 cm; 3 C indica 100-150 scheggiature di diametro compreso tra 3 e 6 mm, sempre su una superficie di 5 x 5 cm; 5 B indica 50-74 scheggiature di 1-3 mm di diametro; infine 7 A indica 10-24 scheggiature di diametro inferiore a 1 mm.

ESEMPIO 6

Influenza dei tensioattivi cationici dell'invenzione sulla resistenza alla corrosione degli strati fosfatici dell'invenzione dopo verniciatura.

Materiali e metodi

Le prove sono state effettuate utilizzando due tipi di lamiere:

TIPO 1 - pannelli in acciaio laminato a freddo $FePO_4$;

TIPO 2 - pannelli in acciaio elettrozincato su entrambe le facce, con spessore di 7 μm di zinco.

Le suddette lamiere sono state trattate secondo il seguente ciclo operativo:

FASE DI SGRASSAGGIO

E' stata impiegata una soluzione di un agente sgrassante contenente:

Sodio Fosfato Bisodico	ca. 7 g/l
Sodio Metasilicato $\cdot 5 H_2O$	ca. 7 g/l
Sodio Fosfato Trisodico $\cdot 12 H_2O$	ca. 3 g/l

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

Sodio Pirofosfato Neutro	ca. 1,8 g/l
Tensioattivi non ionici	ca. 1 g/l
Idrotropi	ca. 1 g/l

Il trattamento è stato eseguito per immersione alla temperatura di 50°C, per un tempo di 3 minuti.

FASE DI RISCIACCO

Il risciacquo è stato eseguito con acqua di rete a temperatura ambiente, per un periodo di 1 minuto.

FASE DI ATTIVAZIONE

E' stata utilizzata una soluzione attivante contenente:

Titanio	8-9 mg/l
PO ₄	130-150 mg/l
P ₂ O ₇	350-400 mg/l

Il trattamento è stato eseguito per immersione alla temperatura di 20°C, per il tempo di 1 minuto.

FASE DI FOSFATAZIONE

La fase di fosfatazione è stata attuata per immersione alla temperatura di 50°C, per un tempo di 3 minuti, utilizzando normali vaschette di materiale antiacido da 5 litri, opportunamente riscaldate elettricamente, sotto agitazione magnetica.

Le suddette lamiere sono state fosfatate in assenza (Procedimento A) ed in presenza di 0,09 g/l del tensioattivo cationico dell'invenzione di formula (I), dove $R = C_{12}$, $n = 11$ e $m = 1$ (Procedimento B).

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

In entrambi i casi, le soluzioni fosfatanti contenevano:

Fosfato di idrossilammina	2 g/l
PO ₄	13-15 g/l
Zinco	1-1,2 g/l
NO ₃	3-3,5 g/l
Manganese	1-1,2 g/l
Nichel	0,4-0,5 g/l
Ferro	0,005-0,02 g/l
Fluoruri totali	660-715 mg/l
Acidità Totale	24 punti
Acidità Libera	1,6 punti

FASE DI RISCIAQUO

Il risciacquo è stato eseguito per immersione in acqua di rete a temperatura ambiente, per un tempo di 1 minuto, e successivamente per immersione in acqua deionizzata a temperatura ambiente, per 3 minuti.

La fase di passivazione non è stata eseguita allo scopo di rendere più severo il confronto tra i risultati ottenuti utilizzando le suddette soluzioni fosfatanti, in presenza o in assenza del tensioattivo cationico dell'invenzione.

Le suddette lamiere sono state sottoposte alle fasi del ciclo operativo sopra descritto, dando strati fosfatici di aspetto uniforme e morfologia microcristallina.

FASE DI VERNICIATURA

Le lamiere sono state quindi sottoposte ad un tipico ciclo di

verniciatura utilizzato nel settore automotivo:

- fondo cataforetico epossidico, polimerizzato alla temperatura di 180°C per 30 minuti, avente spessore di 30-35 µm;
- smalto alchidico melamminico, polimerizzato alla temperatura di 160°C per 20 minuti, avente spessore di 35-40 µm.

Le lamiere sono state infine sottoposte a diversi test corrosivi.

Test di corrosione

Le lamiere, verniciate come descritto precedentemente, sono state sottoposte al Test di Nebbia Salina secondo la norma ASTM B 117.

Dopo un periodo di esposizione di 1000 ore in una camera di nebbia salina, è stata misurata la penetrazione sottopellicolare, ossia la corrosione (mm) lungo la linea di incisione, da entrambi i lati, ottenendo i seguenti risultati:

TIPO DI LAMIERA	CORROSIONE (mm) fosfatazione(A)	CORROSIONE (mm) fosfatazione(B)
Tipo 1	0,5-1	0,5-1
Tipo 2	2-3	2-3

I due cicli hanno dato risultati simili e soddisfacenti al Test di Corrosione in Nebbia Salina. Tali dati provano che gli strati fosfatici ottenuti utilizzando la soluzione fosfatante secondo la presente invenzione, che previene la formazione di white spots, presentano un'eccellente adesione allo strato verniciante ed un'ottima resistenza alla corrosione.

Test di resistenza alla corrosione dopo impatto con corpi solidi ed incisione (Scab Corrosion Test)

Le lamiere, verniciate come descritto precedentemente, sono state sottoposte al test di corrosione secondo la norma FIAT 500412 (metodo di prova 50493/02), come riportato nell'Esempio 5.

Dopo un periodo di esposizione di 4 mesi, è stata misurata la penetrazione sotto-pellicolare, ossia l'entità di propagazione della corrosione oltre la linea di incisione ed intorno ai punti di impatto ossidati, ottenendo i seguenti risultati:

TIPO DI LAMIERA	CORROSIONE (mm) fosfatazione(A)	CORROSIONE (mm) fosfatazione(B)
Tipo 1	2-3	2-3
Tipo 2	0-0,5	0-0,5

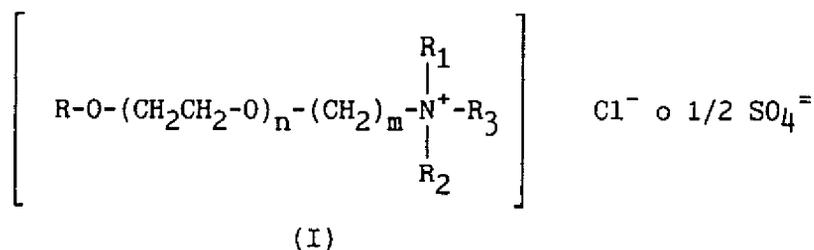
Considerando che la penetrazione massima concessa dalla suddetta norma FIAT è di 8 mm dopo un periodo di esposizione di 4 mesi, i risultati ottenuti sono soddisfacenti. I due cicli operativi (A) e (B) danno risultati simili e soddisfacenti al Test di Scab Corrosion sopra descritto, che dimostrano che gli strati fosfatici ottenuti utilizzando la soluzione fosfatante secondo la presente invenzione presentano un'eccellente adesione allo strato verniciante ed un'ottima resistenza alla corrosione.

RIVENDICAZIONI

1. Soluzione fosfatica acquosa acida, adatta per la formazione su superfici metalliche di strati fosfatici compatti e resistenti, in assenza di white spots, caratterizzata dal fatto di contenere idrossilammina fosfato in associazione con un tensioattivo cationico.
2. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 1, in cui detto idrossilammina fosfato è contenuto in quantità variabile da 0,6 a 3 g/l e detto tensioattivo cationico è contenuto in quantità variabile da 0,001 a 1 g/l.
3. Soluzione fosfatica secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui detto idrossilammina fosfato e detto tensioattivo cationico sono contenuti in rapporto ponderale variabile da 10 a 200.
4. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 2, in cui detto tensioattivo cationico è contenuto in quantità variabile da 0,005 a 0,1 g/l.
5. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 1, in cui detto tensioattivo cationico è scelto nel gruppo comprendente:
 - Coccodibenzilammonio cloruro, con catena alchilica costituita da 12-14 atomi di carbonio;
 - Polipropossilati e polietossilati di alchilammonio cloruro e fosfato;
 - Benzalconio cloruro e derivati, con catena laterale costituita da 12-14 atomi di carbonio;
 - N-alchilammonio cloruro, con un residuo alchilico costituito da

12-18 atomi di carbonio ed i rimanenti costituiti da H e/o metile;

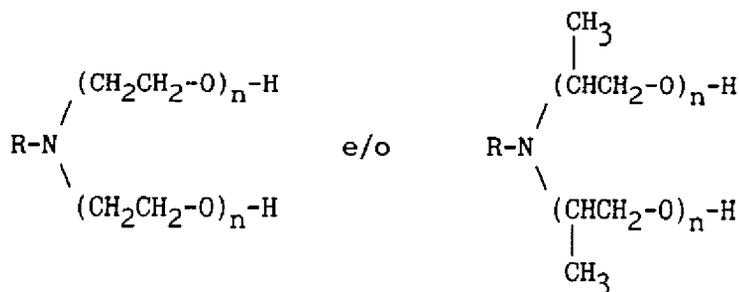
- Alchil poliglicoleteri di ammonio cloruro e solfato, di formula generale (I):



con $n = 4-18$, $m = 1$ o 2 , $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$ e/o metile, ed R = alchile lineare o ramificato costituito da 10-22 atomi di carbonio.

6. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 5, in cui detto tensioattivo cationico è un alchil poliglicoletere di ammonio cloruro o solfato di formula (I), dove $n = 10-12$, $m = 1$ o 2 , $R_1, R_2, R_3 = \text{H}$ e/o metile ed R = alchile $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$.

7. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 1, in cui detto tensioattivo cationico si forma in situ, per aggiunta a detta soluzione fosfatica di un tensioattivo di formula:



in cui n è compreso tra 4 e 18 ed R è un alchile, lineare o ramificato, costituito da 10-22 atomi di carbonio.

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l. 

8. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 1, contenente:

- 0,6-3 g/l di idrossilammina fosfato;
- 0,001-1 g/l di un tensioattivo cationico;
- 5-25 g/l di ioni fosfato;
- 0,5-2,0 g/l di ioni zinco;
- 1,5-4,0 g/l di ioni nitrato;
- 0,3-1,2 g/l di ioni manganese;
- 0,001-0,1 g/l di ioni ferro;
- 0,4-1,1 g/l di ioni nichel; e
- 0,3-1,2 g/l di ioni fluoruro totali.

9. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, avente un valore di acidità totale compreso tra 10 e 28 punti ed un valore di acidità libera compreso tra 0,5 e 2,0 punti.

10. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, in cui detti ioni zinco sono contenuti in quantità variabile da 0,5 a 1,5 g/l.

11. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, in cui detti ioni nichel sono sostituiti da una combinazione di 0,05-0,2 g/l di ioni cobalto e 0,5-1,5 g/l di ioni magnesio.

12. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, contenente inoltre 0,003-0,08 g/l di ioni rame.

13. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, contenente inoltre un agente antischiuma adatto, in quantità compresa tra 10 e 30% in peso rispetto al tensioattivo cationico.

14. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 8, contenente inoltre 0,05-0,3 g/l di un agente sequestrante organico

polifunzionale.

15. Soluzione fosfatica secondo la rivendicazione 14, in cui detto agente sequestrante organico polifunzionale è EDTA e/o acido tartarico, in quantità compresa tra 0,08 e 0,1 g/l.

16. Procedimento per la formazione su superfici metalliche di uno strato di fosfatazione compatto e resistente, in assenza di formazione di white spots, caratterizzato dal fatto che si trattano dette superfici, dopo gli opportuni pretrattamenti, con una soluzione fosfatica acquosa contenente idrossilammina fosfato in associazione con un tensioattivo cationico.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui detta soluzione fosfatica contiene detto idrossilammina fosfato in quantità variabile da 0,6 a 3 g/l e detto tensioattivo cationico in quantità variabile da 0,001 a 1 g/l.

18. Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17, in cui detta soluzione fosfatica contiene detto idrossilammina fosfato e detto tensioattivo cationico in rapporto ponderale variabile da 10 a 200.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 17, in cui detto tensioattivo cationico è contenuto in quantità variabile da 0,005 a 0,1 g/l.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui detta soluzione fosfatica contiene:

- 0,6-3,0 g/l di idrossilammina fosfato;
- 0,001-1 g/l di un tensioattivo cationico;

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

- 5-25 g/l di ioni fosfato;
- 0,5-2,0 g/l di ioni zinco;
- 1,5-4,0 g/l di ioni nitrato;
- 0,3-1,2 g/l di ioni manganese;
- 0,001-0,1 g/l di ioni ferro;
- 0,4-1,1 g/l di ioni nichel; e
- 0,3-1,2 g/l di ioni fluoruro totali.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 20, in cui detta soluzione fosfatica ha un valore di acidità totale compreso tra 10 e 28 punti ed un valore di acidità libera compreso tra 0,5 e 2,0 punti.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 20, in cui detti ioni zinco sono contenuti in quantità variabile da 0,5 a 1,5 g/l.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 20, in cui detti ioni nichel sono sostituiti da una combinazione di 0,05-0,2 g/l di ioni cobalto e 0,5-1,5 g/l di ioni magnesio.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui dette superfici metalliche sono a base di ferro e/o di zinco e/o alluminio.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il trattamento con detta soluzione fosfatica viene realizzato a temperatura di 40-55°C, per un tempo di 1-5 minuti.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il trattamento viene realizzato mediante immersione delle superfici metalliche nella soluzione acquosa fosfatica.

PK.10

Notarbartolo e Gervasi s.r.l.

27. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il trattamento viene realizzato mediante applicazione a spruzzo della soluzione acquosa fosfatica sulle superfici metalliche.

28. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il trattamento viene realizzato mediante immersione delle superfici metalliche nella soluzione acquosa fosfatica per 100-200 secondi a 45-50°C e successiva applicazione a spruzzo della stessa soluzione per un tempo di 20-50 secondi, a 45-50°C.

29. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il pretrattamento consiste in una fase di sgrassaggio con agenti sgrassanti alcalini e in una fase di condizionamento con una soluzione di sali di titanio o zirconio.

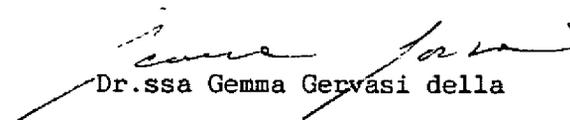
30. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui le superfici metalliche pretrattate e fosfatate vengono inoltre risciacquate, passivate ed elettroverniciate.

(RC/ub)

Milano, li **29 SET. 1995**

p. ITB s.r.l.

il Mandatario


Dr.ssa Gemma Gervasi della

NOTARBARTOLO & GERVASI s.r.l.

