

Cl. 23F 11/18 // Cl. 16 9/00

CONCEDIDA

31 MAY. 1967

322.360

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 23
SUBLESE f

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a favor de
AMCHISM PRODUCTS, Inc., de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en AMBLER,
Pennsylvania, Brookside Avenue (Esta-
dos Unidos), por "PERFECCIONAMIENTOS EN
O RELATIVOS A LA PRODUCCION DE REVESTI-
MIENTOS A BASE DE FOSFATO SOBRE LAS SU-
PERFICIES METALICAS".

5 Este invento se refiere a perfeccionamientos en la
producción de revestimientos de fosfato en superficies metá-
licas o en relación con la misma. Más particularmente, se re-
fiere al uso de soluciones de revestimiento a base de fosfa-
to de cinc activado con clorato, y en especial, aunque no ex-
clusivamente, las destinadas a ser aplicadas a las superfi-
cies de metales ferrosos, como por ejemplo hierro y acero, y
a superficies de cinc, incluidos hierro galvanizado, acero y
otros metales.

10 Son bien conocidas como tales las soluciones de re-
vestimiento a base de fosfato de cinc activado con clorato;
una de las primeras descripciones se halla por ejemplo conte-
nida en la patente U.S.A. No. 2.393.716, y también se han he

cho corrientes cierto número de modificaciones posteriores, especialmente la inclusión de níquel en tales soluciones con el fin de hacerlas particularmente apropiadas para ser utilizadas en acero galvanizado. A lo sumo, tales soluciones corrientes de revestimiento a base de fosfato de cinc activado con clorato formarán revestimientos de cinc de grano excepcionalmente fino sobre acero o acero galvanizado - y estos revestimientos, a causa de su fino grano poseen una resistencia extremadamente buena a la corrosión, proporcionan un fundamento excepcionalmente bueno para subsiguiente pintura u otros revestimientos secantes, especialmente en los casos en que se desea un terminado de elevada apariencia, y resultan muy buenos cuando se impregnan con lubricantes para facilitar la deformación en frío del metal subyacente.

Desgraciadamente, sin embargo, las soluciones corrientes de fosfato de cinc, cuando se activan con clorato, resultan notoriamente inconstantes. Normalmente producen revestimientos de buena calidad cuando su preparación es reciente, y a veces la calidad del revestimiento sigue siendo buena durante un largo tiempo - pero a menudo, sin razón aparente, dicha calidad experimenta un rápido deterioro y la solución se hace por tanto inutilizable tras haber sido usada tan solo unas cuantas horas, pese al mantenimiento más cuidadoso de los comunes parámetros de control, tales como el valor pH de la solución, la proporción de acidez libre a total en la misma, y su contenido en cinc. Hasta ahora no se han encontrado medios por los cuales puede distinguirse una solución inutilizable de una totalmente operativa en cualquier respecto significativo excepto la calidad de los revestimientos producidos. Del mismo modo, hasta el momento ha sido imposible explicar y contrarrestar las

causas del deterioro, o incluso predecir tan solo cuando es susceptible la solución de convertirse en inservible. Este deterioro imprevisible constituye un serio inconveniente industrial, toda vez que el descarte de un gran baño conteniendo
5 varios miles de galones (decenas de millar de litros) de solución si se hace inutilizable después de solo unas cuantas horas resulta muy costoso.

La inconstancia de las soluciones de fosfato de cinc activado con clorato es mayor cuando se aplican al metal mediante un sistema de pulverización a bajas temperaturas tales como (aprox. $57^{\circ} - 38^{\circ}\text{C}$), pero no puede evitarse incluso operando a temperaturas más elevadas. En lo que respecta a la temperatura, conviene hacer observar que cuando se desarrollaron por primera vez las soluciones de fosfato de cinc activado con
10 clorato se creyó erróneamente que podrían utilizarse con éxito en un amplio límite de temperaturas aproximadamente por encima de los (aproximadamente 46°C), según se expone en la mencionada patente U.S.A. No. 2.293.716 - pero desde entonces la experiencia industrial ha demostrado que en la práctica actual esto no es cierto, y que para reducir al mínimo su inconstancia
15 las soluciones pueden usarse tan solo a temperaturas relativamente elevadas, aproximadamente por encima de los (aproximadamente 71°C). El uso de estas temperaturas más elevadas aumenta el costo del proceso y da lugar a problemas de control y
20 otros operacionales.

Ha sido propuesto reducir la inconstancia de la solución añadiendo a la misma un arseniato - pero aun cuando dan buenos resultados, los arseniats son tóxicos y presentan serios inconvenientes.

30 Hemos comprobado ahora que, manteniendo cierta con-

centración mínima de ion nitrito en soluciones de revestimiento de fosfato de cinc activado con clorato es posible mantenerlas en buena condición operativa, de modo que reaprovisionamiento acostumbrado pueden utilizarse con confianza para producir revestimientos de buena calidad durante largos periodos de tiempo sin deterioro imprevisible, incluso bajo las condiciones más severas, así por ejemplo cuando se aplican al metal sobre una base continua o semi-continua mediante un sistema de pulverización a temperaturas más bajas que aquellas consideradas hasta ahora como necesarias para operación a escala industrial.

Aun cuando el nitrito y el clorato son ambos conocidos activadores oxidantes para soluciones de fosfato, que sepamos nunca se han utilizado conjuntamente hasta ahora. Este hecho no es sorprendente, porque sabido es que el ion de clorato es un fuerte agente oxidante y se supone que oxidaría rápidamente el nitrito a nitrato bajo las condiciones en una solución de fosfato de cinc. Sin embargo hemos establecido que, contrariamente a lo que se supone, pequeñas cantidades de ion de nitrito son relativamente estables en soluciones de fosfato de cinc activado con clorato. Hemos determinado, también inesperadamente, que el ion ferroso puede existir en una solución de fosfato de cinc activada con clorato pese a la presencia de este último, un fuerte agente oxidante que se supone oxide el ion ferroso a ion férrico. Si bien no deseamos ser limitados por ninguna consideración de tipo teórico, y de hecho no afirmamos categóricamente conocer la causa de la gran mejora introducida en las soluciones de fosfato de cinc activadas con clorato mediante inclusión en las mismas de ion de nitrito, parece razonable admitir sobre estos hechos: en primer lu

gar, que el efecto oxidante del clorato es tan lento que el ion ferroso disuelto fuera de la superficie de hierro, acero o galvanizada puede componer en un límite significativo durante el curso del proceso de revestimiento; en segundo lugar, que tal inesperada composición de ion ferroso en la solución de fosfato de cinc activado con clorato constituye al menos una de las causas de la calidad de los revestimientos que sufren deterioros; en tercer lugar, que la eliminación del ion ferroso ayudaría a evitar el deterioro de la calidad del revestimiento; y en cuarto lugar, que a pesar de la presencia del clorato es posible que el ion de nitrito, contenido en una solución de fosfato de cinc activado con clorato, oxide el ion ferroso a ion férrico mucho más rápidamente que se oxida mediante el clorato.

Sea o no correcta la explicación anterior, hemos establecido como hecho que cuando suficiente ion de nitrito se halla presente en una solución de fosfato de cinc activado con clorato no está sujeta a deterioro imprevisible en su capacidad de revestimiento, y además puede usarse para revestir a temperaturas considerablemente más bajas que las anteriormente consideradas necesarias, y de hecho tan bajas como aproximadamente 38°C.

Según un aspecto de este invento, se ofrece, en un proceso de producción de revestimientos a base de fosfato sobre superficies metálicas utilizando una solución de revestimiento de fosfato de cinc activado con clorato, un método para restaurar y/o mantener la calidad de la solución de revestimiento, en el cual se añade nitrito a la solución en cantidad suficiente para establecer y mantener una concentración de la menos 0,03 gram. de nitrito (calculada como NO_2) por li

tro. Debe quedar entendido por supuesto que cuando aquí nos referimos a soluciones de revestimiento de fosfato de cinc activada con clorato, intentamos abarcar tales soluciones no solo cuando están recientemente preparadas, sino también cuando son
5 propiamente reaprovisionadas con clorato, fosfato de ácido de cinc y cualesquiera otros componentes opcionales.

En nuestra experiencia, todas las formas de soluciones de revestimiento de fosfato de cinc activado con clorato pueden ser utilizadas en el método; y se alcanzan los mejores resultados obtenibles mediante el invento pese a variaciones en la
10 naturaleza y cantidad de los componentes de la solución, naturalmente dentro de los límites normales. Además de fosfato de ácido de cinc e ion de clorato, las soluciones pueden así contener cualquiera de los otros componentes opcionales corrientes. Por ejemplo el ion de nitrato se ha incluido a veces en tales soluciones,
15 y su presencia se permite en el invento aun cuando con ello solo se consigue a lo sumo una mejora marginal y, presumiblemente, ninguna mejora notable. También en ocasiones se ha incluido el cobre, porque se cree facilita el revestimiento de metal de su
20 superficie dura y reduce el tiempo necesario para la formación del revestimiento - y su presencia es permisible en este invento. El níquel también se ha incluido a veces, pues mejora la acción revestidora de la solución sobre las superficies de cinc, permitiendo de este modo que la solución revista tanto el acero galvanizado como el acero - en los casos en que esto se desea no solamente es permisible sino deseable incluir níquel en las soluciones de este invento.
25

La esencial característica del invento reside no obstante en el mantenimiento, en la solución de revestimiento de
30 fosfato de cinc activado con clorato, de al menos 0,03 gram. de

ion de nitrito (expresado como NO_2) por litro, ya que de otro modo no pueden lograrse revestimientos consistentemente seguros. Con esta concentración pueden lograrse buenos resultados a bajas temperaturas tales como (aproximadamente $38^\circ\text{C} - 49^\circ\text{C}$).

5 Cuando se eleva la temperatura operacional, se eleva también la cantidad óptima de nitrito para buenos resultados; y así, especialmente a temperaturas (aproximadamente de $49^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$), y más altas, preferimos mantener una concentración de al menos 0,07 gram. de ion de nitrito por litro.

10 No hemos encontrado ningún límite superior crítico para la concentración de nitrito, y por ejemplo soluciones de revestimiento que contengan 1,0 gram. de ion de nitrito por litro son completamente operativas a (60°C) y producir los resultados mejorados del invento. Sin embargo, semejantes concentraciones
15 elevadas de nitrito conducen a una pérdida importante si bien proporcionan resultados un poco mejores que los que se alcanzan con concentraciones mucho más bajas.

Como balance de estas consideraciones, preferimos por tanto utilizar soluciones de revestimiento de fosfato de cinc
20 activado con clorato que contengan una concentración aproximada entre 0,07 y 0,11 gram. de nitrito (calculado como NO_2) por litro. Dado que el nitrito se descompone en solución ácida, normalmente será añadido a la solución solo durante la operación del proceso de revestimiento, no realizándose tentativa alguna
25 para mantener su concentración cuando la solución permanece ociosa. De ordinario resulta muy conveniente añadir el ion de nitrito a la solución en forma de nitrito sódico, pero también pueden utilizarse otras formas solubles de nitrito, incluyendo sales y ácido nitroso libre.

30 Según otro aspecto de este invento, se ofrece un pro-

cedimiento para la producción de revestimientos de fosfato sobre superficies metálicas ferrosas y/o de cinc (incluso galvanizadas), en el cual dichas superficies son puestas en contacto con una solución de revestimiento a base de fosfato de cinc activado con clorato que contiene clorato, fosfato de ácido de cinc y opcionalmente otros componentes comunes, durante un periodo suficiente para formar el revestimiento deseado a una temperatura de al menos (aproximadamente 38°C), y en el cual se añade nitrito a la solución de revestimiento con el fin de establecer y mantener una concentración desde 0,03 a 1,0 gram. (calculado como NO₂) respectiva.

Quando la temperatura de la solución es de (aproximadamente 38°C a 49°C) la concentración de nitrito se estableciera y mantendrá con preferencia desde 0,03 a 0,07 gram. (calculada como NO₂) por litro, en tanto que cuando la temperatura de la solución de revestimiento es desde (aproximadamente 49°C a 60°C) la concentración de nitrito se hallará preferentemente a un nivel aproximado de 0,07 a 0,11 gram. (calculado como NO₂) por litro.

El control del procedimiento de este invento no ofrece dificultad alguna. Los parámetros de control corrientes, o sea la concentración de cinc, la proporción de ácido libre a ácido total y el valor pH de la solución, permanecen adecuados para regular la adición de concentrado de reaprovisionamiento y mantener los niveles deseados de cinc y clorato en la solución de revestimiento operativa. La concentración de nitrito puede medirse y de este modo controlarse por diferentes medios: por ejemplo, pueden colocarse muestras de la solución en un contador corriente de valor pH y ser nitradas con sulfato amónico ferroso hasta un punto de inflexión; o, alternativamente, puede

medirse la concentración de nitrito en la muestra por un método colorimétrico standard que comprende la formación de un tinte azo - vease por ejemplo Métodos Standard APHA para Examen de Agua y Agua Sobrante, (1960), páginas 303-304. La técnica preferida para medir y así controlar la concentración de nitrito es sin embargo la descrita en nuestra patente número 316.546.

Según un aspecto más del invento, se ofrece también una solución de revestimiento operativa a base de fosfato de cinc activado con clorato que comprende cantidades corrientes de fosfato de ácido de cinc y clorato en solución acuosa, así como una concentración de 0,03 a 1,0 gram. de nitrito (calculado como NO_2) por litro.

Para muchos fines industriales, tales soluciones contendrán también con preferencia una cantidad normal de ion de níquel a fin de hacerlas igualmente efectivas sobre acero y acero galvanizado. Pueden también contener otros ingredientes opcionales tales como los especificados anteriormente, para cualquier valor que posean.

A fin de que el invento sea bien entendido, será descrito a continuación con mayor detalle, si bien solo a título de ilustración, en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1:

Preparación de concentrado.-

Un concentrado para una solución de revestimiento de fosfato de cinc activado con clorato debe prepararse con los ingredientes que se citan a continuación:

Fórmula nº 1

	Oxido de cinc	10,73 % en peso
	Acido fosfórico 75%	47,36 % en peso
	Clorato sódico	5,83 % en peso
5	Agua, para formar	100,00 %

Se preparó el concentrado de la manera habitual, disolviendo el óxido de cinc en el ácido fosfórico, añadiendo el agua para enfriar la solución a aproximadamente 100°K (38°K), y añadiendo finalmente el clorato sódico.

10 Se utilizó entonces este concentrado en la composición inicial de la solución de revestimiento operativa y en su subsiguiente reaprovisionamiento.

Preparación de solución de revestimiento operativa.-

15 Se preparó la solución de revestimiento operativa disolviendo 3,040 grs. del concentrado anterior en 100 litros de agua, añadiendo a continuación 180 grs. de clorato sódico. El clorato sódico adicional no es necesario, pero su presencia es muy deseable, sin él, la solución, aunque operativa, no resulta inicialmente eficiente - y además, la adición de 180 grs. de clorato ajusta la proporción de fosfato de cinc en la solución a un valor óptimo para usar el concentrado de Fórmula nº 1 como material de reaprovisionamiento cuando se utiliza la solución en un proceso de pulverización.

25 Inmediatamente antes de comenzar las operaciones de revestimiento, según se describe a continuación, se añadió nitrato sódico a la solución de acuerdo con los requerimientos de este invento - la cantidad de nitrato sódico añadido fue de 12 grs., estableciéndose de este modo una concentración inicial de aproximadamente 0,079 g/l de ion nitrato. Además, dado que el valor pH de una solución de revestimiento de fosfato de cinc

30

activado con clorato eficiente debe ser aproximadamente desde 2,5 a aproximadamente 3,5, el valor pH de la solución fue ajustado finalmente dentro de estos límites mediante la adición de hidróxido sódico.

5 Proceso de revestimiento.-

Se aplicó entonces la solución de revestimiento resultante a una sucesión de paneles limpios de acero laminado en un sistema de pulverización, siendo la temperatura de la solución aproximadamente de 140°F (60°C) y de un minuto el tiempo de contacto de la pulverización. A medida que discurría la operación de revestimiento y se agotaba por tanto la solución de revestimiento, se añadió el concentrado de Fórmula n° 1, en cantidad suficiente para mantener el contenido de cinc y la proporción de ácido libre a ácido total dentro de los límites normales; el valor pH no exigió nuevo ajuste. También se añadió suficiente nitrito sódico en forma intermitente durante la operación de revestimiento para mantener la concentración de nitrito dentro de los límites aproximados de 0,07 a 1,0 grams. (calculado como NO₂) por litro.

20 Los revestimientos producidos mediante este procedimiento fueron de excelente calidad de principio a fin - y la efectividad de la solución no mostró signo alguno de deterioro incluso después de haber sido usada durante muchas horas.

Ejemplo 2:

25 Se preparó un nuevo concentrado para una solución de fosfato de cinc activado con clorato en la misma forma que se describe en el Ejemplo 1 anterior, el cual contenía las mismas cantidades de cinc, fosfato y clorato pero además - y con el fin de hacer la solución adecuada para revestir cinc así como superficies ferrosas - contenía también 1,29% en peso de óxido

30

de níquel, y correspondientemente menos agua. Por conveniencia, los ingredientes se expresan como sigue:

Fórmula nº 2

	Oxido de cinc	10,73 % en peso
5	Acido fosfórico 75%	47,36 % en peso
	Clorato sódico	5,83 % en peso
	Oxido níqueloso	1,29 % en peso
	Agua, hasta completar	100,00 %

Se preparó el concentrado en forma similar a la descrita en el Ejemplo 1 citado, disolviéndose el óxido níqueloso en el ácido fosfórico al mismo tiempo que el óxido de cinc.

A continuación se preparó una solución de revestimiento operativa a partir del concentrado de Fórmula 2, de idéntica forma que la descrita en el Ejemplo 1, incluyendo la adición de 180 grams. extra de clorato sódico. La cantidad de nitrito sódico añadido a la solución fue también 12 grams. y se incluyó suficiente hidróxido sódico para ajustar el valor pH aproximadamente a 3,2.

1a fase:

Esta solución de revestimiento fue aplicada a una temperatura de 140°F (60°C) a paneles limpios de acero laminado y galvanizado mediante un sistema de pulverización, utilizando un tiempo de contacto de un minuto.

Tras haber revestido 220 pies cuadrados (aproximadamente 20,439 metros cuadrados) de metal fue sometida a prueba la solución. Los resultados mostraron que bajo estas condiciones necesitaba reaprovisionamiento con el fin de mantenerla adecuadamente operativa a razón de 2,64 libras del concentrado de Fórmula nº 2 por 1.000 pies cuadrados de metal tratado (aproximadamente equivalente a 1,112 kg por 100 metros cuadrados); y

también el nitrito sódico fue consumido (y por lo tanto hubo de ser añadido para mantener la concentración de nitrito deseada) a razón de 0,27 libras por 1,000 pies cuadrados (aproximadamente equivalente a 113,75 grams. por 100 metros cuadrados) de metal tratado. También fueron examinados los paneles examinados, y se comprobó que a través del tratamiento el peso del revestimiento sobre el acero permaneció consistentemente a aproximadamente 150 miligramos por pie cuadrado (equivalente aproximadamente a 1,615 miligramos por metro cuadrado) y el propio revestimiento resultó de un grano excepcionalmente fino.

2ª fase:

Después de la 1ª fase, se dejó que descendiese la temperatura de la solución aproximadamente a 130°F (aproximadamente 49°C) y se continuó después el tratamiento. Se recubrieron otros 183 pies cuadrados (aproximadamente 17,001 metros cuadrados) de acero y 132 pies cuadrados (aproximadamente 12,263 metros cuadrados) de acero galvanizado con excelentes resultados, llevando a cabo el reaprovisionamiento por medio del concentrado de Fórmula nº 2 y adiciones de nitrito sódico en las proporciones establecidas en la primera fase.

3ª fase:

A continuación se trataron nuevas áreas de acero con la solución a la misma temperatura, llevándose a efecto el reaprovisionamiento con el concentrado de Fórmula nº 2 en la misma forma a fin de mantener la solución dentro de los límites normales, pero con adiciones de nitrito discontinuadas de tal modo que se dejó descender el nivel del nitrito, eventualmente a cero.

Se controló el descenso del nivel del nitrito y se comprobó que a medida que descendía la concentración correspondien

te por debajo de 0,03 g/l, se deterioraba la calidad de los revestimientos producidos, de hecho hasta tal grado que cuando desapareció por completo el nitrito los revestimientos producidos se habían hecho irregulares y oxidados y completamente inapropiados como base de pintura.

4ª fase:

A continuación se añadió de nuevo nitrito a la solución con el fin de re-establecer y subsiguientemente mantener una concentración por encima de 0,07 grams. de NO_2 por litro. Pronto la calidad de los revestimientos producidos por la solución sobre acero fue de nuevo excelente.

En el ejemplo 2 citado es especialmente digno de anotar que durante las 2ª, 3ª y 4ª fases se mantuvo la temperatura de la solución aproximadamente a 130°F (aproximadamente 49°C), la cual es considerablemente más baja que cualquier temperatura hallada previamente práctica para fines industriales con soluciones de revestimiento de fosfato de cinc activado con clorato.

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Perfeccionamientos en o relativos a la producción de revestimientos a base de fosfato sobre las superficies metálicas, caracterizados porque utilizando un fosfato de cinc activado con clorato como solución de revestimiento para restaurar y/o mantener la calidad de revestimiento de la solución en cuestión, se añade nitrito a la solución en cantidades suficientes para establecer y mantener una concentración de por lo menos 0,03 gramo de nitrito (calculado como NO_2) por litro.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación anterior, caracterizados por preverse su aplicación a una solución de revestimiento a base de fosfato de cinc acelerado con clorato, que contiene níquel en una cantidad tal que permite que la misma pueda revestir tanto el acero como el acero galvanizado.

3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el proceso se lleva a efecto a una temperatura de aproximadamente 38 a 57°C.

4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la concentración de ión de nitrato no excede de 1,0 gramo por litro.

5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la concentración de ion de nitrato es de por lo menos 0,07 gramo y no excede de 0,11 gramo (calculado como NO_2) por litro.

6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque para la producción de revestimientos de fosfato sobre superficies metálicas ferrosas y/o de cinc (incluidas las galvanizadas), las superficies se ponen en contacto con una solución de revestimiento a base de fosfato de cinc acelerado con clorato, que contiene clorato, fosfato de ácido de cinc y, eventualmente, otros componentes comunes, durante un período suficiente para formar el revestimiento deseado a una temperatura de por lo menos 38°C aproximadamente, y en el que se añade nitrito a la solución de revestimiento para establecer y mantener una concentración de 0,03 a 1,0 gramo (calculado como NO_2).

7.- "PERFECCIONAMIENTOS EN O RELATIVOS A LA PRODUCCION DE REVESTIMIENTOS A BASE DE FOSFATO SOBRE LAS SUPERFICIES METALICAS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT 1966

CARLOS FERNÁNDEZ CÁNDIAS
P. P.

