

26 OCT 1972

407994



407994

PATENTE DE INVENCION

Ref: Dossier No. 503/72.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la reducción de la formación de depósitos provocados por una composición de fosfato de cinc.

=====

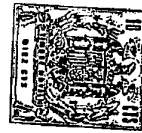
Solicitante

SOCIETE CONTINENTALE PARKER. entidad francesa, residente en 40 & 42, Rue Chance Milly, 92 CLICHY, Francia.

=====

Int. Cl.: C23F

Uno de los problemas crónicos de los tratamientos al fosfato de cinc reside en la acumulación de depósitos (scale) sobre los elementos de calefacción, los colectores, las conducciones y el propio depósito. Esta acumulación concierne en particular a los



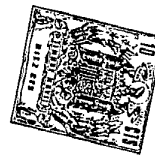
- colectores, las conducciones y los elementos de calefacción. Cuando esta acumulación persiste, se produce una reducción del flujo de la solución y frecuentemente esto se traduce por cambios de configuración del caudal, lo que hace difícil la obtención de un revestimiento de cinc satisfactorio. La acumulación sobre el elemento de calefacción provoca un intercambio de calor insuficiente y problemas de mantenimiento de la temperatura. Estos dos problemas, como consecuencia, conducen a gastos de personal que debe velar por un rendimiento eficaz del revestimiento metálico.
- 5.
10. La presente invención tiene por objeto reducir la formación de depósitos en el tratamiento al fosfato de cinc.
15. La invención se refiere a un procedimiento de reducción de la formación de depósitos en composiciones de fosfatado al cinc, utilizadas para producir un revestimiento protector contra la corrosión sobre diversos metales tales como el cinc, el aluminio, el acero, el hierro, etc., la composición que contiene una cantidad de hidrato de carbono conviene para reducir la formación de depósito.
20. Durante la aplicación normal de los revestimientos anticorrosión sobre superficies metálicas tales como el cinc, el aluminio, el acero y el hierro, la aplicación de estas composiciones entraña una acumulación de depósitos sobre el aparato que está en contacto con la composición de fosfatado al cinc. Los modos operatorios seguidos para preparar la superficie metálica son conocidos en la práctica. Vease por ejemplo las patentes de los Estados-Unidos de América N^o 2.834.617 y N^o 3.000.817. Normalmente, los metales a tratar se lavan, enjuagan, y a continuación se aplica la composición
25. de fosfatado normalmente por una técnica del tipo por pulveriz
- 30.

407994

- 3 -



- zación o inmersión. Las superficies del metal que son tratadas por la composición de fosfato de cinc son atacadas por estas composiciones, lo que provoca la disolución de una cierta cantidad del metal de base. El metal de base se une a los iones fosfato para formar un depósito calcareo perjudicial.
5. Además, la hidrólisis de las composiciones de fosfato de cinc tienden a formar depósitos indeseables.
- Se ha comprobado que cuando se añade una cierta cantidad de hidrato de carbono, resulta una reducción notable de la formación del depósito.
10. Para los fines de la presente invención, el término "hidratos de carbono" designa sustancias que son polihidroxi-aldehídos o polihidroxicetonas o sustancias que dan tales compuestos por hidrólisis (ver "Organic Chemistry", Noller, 2ª Edición, página 275). En consecuencia, los hidratos de carbono que pueden utilizarse en la presente invención son monosacáridos, es decir hidratos de carbono que no se hidrolizan; oligosacáridos, es decir hidratos de carbono que dan algunas moléculas de monosacáridos por hidrólisis, por ejemplo disacáridos, trisacáridos o tetra penta- y hexasacáridos; finalmente polisacáridos, es decir hidratos de carbono que dan un gran número de moléculas de monosacáridos por hidrólisis, por ejemplo homosacáridos y heteropolisacáridos. En general, el hidrato de carbono a utilizar es estable y no perjudica la actividad de la composición de fosfatado al cinc.
15. Ejemplos de monosacáridos son la glucosa, la dextrosa, la manosa y la xilosa.
20. Ejemplos de oligosacáridos son la maltosa, la celobiosa y la lactosa.
25. Ejemplos de homopolisacáridos son el almidón, la amilo
- 30.



sa y la amilpectina.

Ejemplos de heteropolisacáridos son la inulina, el agar-agar, etc.

5. Los hidratos de carbono que se prefiere utilizar en la presente invención son polisacáridos tales como los heteropolisacáridos aniónicos.

10. El hidrato de carbono que se prefiere es un heteropolisacárido aniónico producido por la fermentación del hidrato de carbono por la bacteria Xanthomonas campestris y que es tá disponible bajo la denominación "Biopolymer XB-23" (marca comercial de la firma General Mills). El producto "Biopolymer XB-23" es un polvo débilmente coloreado cuyas partículas tienen, en su totalidad, una dimensión inferior a 0,297 mm y que es soluble en agua pero insoluble en los alcoholes.

15. Otros hidratos de carbono preferidos son la dextrosa, la xilosa, la sacarosa, el ácido algínico, la pectina, el agar-agar, la carboximetilcelulosa.

Ejemplos de soluciones de fosfatado en las que se puede utilizar la invención son las siguientes:

20. Solución de fosfatado Nº 1

	<u>Iones</u>	<u>Gama de concentración</u>
	Calcio ++	0 a 100 g/litro
	Cinc ++	0,1 a 50 g/litro
	Nitrato ⁻	0 a 250 g/litro
25.	Fosfato ⁻	1 a 100 g/litro
	Sodio +	0 a 50 g/litro
	Hierro (Fe ⁺²)	0 a 10 g/litro

30. Las concentraciones dadas anteriormente para las composiciones de fosfatado al cinc varían naturalmente según la aplicación final. Por ejemplo, para bases de pintura, se uti

407994

- 5 -



lizan revestimientos mas ligeros que para superficies que deben utilizarse para resistir a la corrosión.

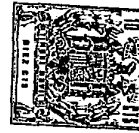
5. Además de lo que precede, se pueden utilizar diversos iones modificadores del revestimiento, por ejemplo los iones nitrito (0,005 a 0,1 %), fluoruro (0,01 a 0,5 % aproximadamente), clorato (0,05 a 1 %) y Ni^{++} (0,001 a 0,4 %). Todos estos porcentajes están expresados en peso.

10. Cuando se utiliza el hidrato de carbono de la presente invención, se emplea una cantidad eficaz para reducir la formación de depósitos. En general, esta cantidad se sitúa entre 0,002 g/litro aproximadamente y 50 g/litro aproximadamente. Sin embargo, se debe subrayar que el límite superior puede sobrepasar los 50 g/litro y que generalmente está limitado por la viscosidad de la materia y por razones económicas.

15. Cuanta mayor cantidad de materia se añade al baño, mas viscoso y oneroso se hace este.

20. Dado que una cierta cantidad de los hidratos de carbono eficaces tienen propiedades espesantes, son difíciles de dispersar en la solución de fosfato. Como consecuencia, es útil humectar previamente con un solvente miscible con el agua. El solvente miscible con el agua debe ser compatible con la solución de fosfato. Un polietilenglicol que tenga un peso molecular de 400 se ha revelado particularmente util en este objeto.

25. Puede ser interesante añadir otros componentes a la composición de fosfato para mejorar la actividad del agente reductor de la formación de depósito. Ejemplos son los surfactantes aniónicos. Estos agentes son utilizados en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 % en peso aproximadamente.
30. te.



- Surfactantes aniónicos apropiados son los sulfonatos hidrocarbonados de sodio (de 8 a 10 átomos de carbono), los alquilnaftaleno-sulfonatos de sodio, los alquil-aril-sulfonatos de sodio, los alquil-diaril-sulfonatos de sodio, los tetra-
5. hidronaftaleno-sulfonatos de sodio; todas estas sustancias están disponibles bajo la designación "Alkanol" (marca comercial de Du Pont Company); otros surfactantes aniónicos que se pueden utilizar en la presente invención son el metil-n-oleil-taurato de sodio ("Amaterg", marca comercial de American Aniline
10. Products), ésteres de ácido graso sulfonado ("Amayct", marca comercial de American Aniline Products), así como otros alquil-sulfonatos lineales. Una clase preferida de surfactantes son los alquil-sulfonatos lineales, principalmente los que contienen de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo el derivado de
15. sulfato sódico del 2-etil-1-hexanol ("Tergitol 08", marca comercial de Unión Carbide Corporation).

La invención será ilustrada por los ejemplos no limitativos siguientes. Las partes son en peso salvo indicación en contra.

20. EJEMPLO 1

Este es un ejemplo de solución de revestimiento al fosfato de cinc modificada por calcio utilizada en un depósito de producción. Un análisis tipo está indicado a continuación. El índice de acidez total es igual a 20,6 (muestra de 10 ml, NaOH

25. 0,1 N; fenolftaleína).

	Zn ⁺⁺	0,19 % en peso/volumen
	Ca ⁺⁺	0,34 %
	Fe ⁺²	0,05 %
	PO ₄ ⁻⁻⁻	1,02 %
30.	NO ₃ ⁻	4,14 %

407994 - 7 -



Na⁺

(en cantidad suficiente para dar una acidez libre de 2,0 (muestra de 10 ml; NaOH 0,1; azul de bromofenol)

5.

Un baño que tiene la composición anterior se utiliza con y sin adición de 0,005 % de "Biopolymer XB-23", 0,005 % de "Tergitol 08", y 0,01 % de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 400. La aplicación se efectúa por pulverización a 68-74°C durante cuarenta a sesenta segundos sobre una pieza de acero laminado en frío que se ha limpiado con una solución alcalina, a continuación se enjuaga con agua. Antes

10.

de utilizar el hidrato de carbono, los tamices que se encuentran aguas arriba de la admisión de la bomba se atascan y es preciso limpiarles cada ocho horas. Tras haber utilizado el hidrato de carbono, la limpieza no es necesaria mas que cada dos semanas aproximadamente. Por otra parte, la formación de depósitos sobre la superficie de calentamiento, las canalizaciones, las conducciones y las carcasas de este conjunto está notablemente reducida.

15.

EJEMPLO 2

20.

Este es un ejemplo de una composición de revestimiento al fosfato de cinc utilizada para tratar piezas de automóviles fabricadas de acero laminado en frío y de acero galvanizado por inmersión en caliente. Tras limpiado con una sustancia alcalina y enjuague con agua, las piezas se tratan por pulverización de una solución que tenga la composición siguiente a 60-63°C. El índice de acidez total es de 9,2 (muestra de 10 ml; NaOH 0,1; fenolftaleína)

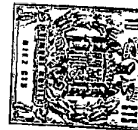
25.

Zn⁺⁺ 0,14 %

PO⁻⁻⁻4 0,56 %

30.

F⁻ 0,02 %



5. Ni^{++} 0,03 %
 NO_3^- 0,31 %
 NO_2^- 0,01 %
 Na^+ cantidad suficiente para dar una acidez libre de 0,7 (muestra de 10 ml; NaOH 0,1= azul de bromofenol)

- "Biopolymer XB-23" 0,003 %
 "Tergitol 08" 0,003 %
 Polietilenglicol de peso molecular 400 (PEG) 0,005 %

10.

La utilización del hidrato de carbono se traduce por una reducción importante de la formación de depósitos, de la obstrucción de las conducciones y del lodo que se observa en un baño comparable sin hidrato de carbono.

15.

EJEMPLO 3

Para simular una operación industrial en laboratorio, se utiliza un método operatorio que utiliza la solución de fosfatado siguiente:

20. Ca^{++} 4,9 g/l
 Zn^{++} 1,7 g/l
 NO_3^- 35,3 g/l
 PO_4^{---} 7,3 g/l
 Na^+ 6,5 g/l

25. Una muestra de 10 ml de esta solución, cuando se valora con NaOH 0,1 N utilizando la fenolftaleína como indicador presenta un índice de acidez total de 16 puntos (ml de NaOH 0,1 N hasta el punto final) y una acidez libre de 1,4 puntos (utilizando el azul de bromofenol como indicador).

30. Para simular un baño real, se añade una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La concentración final es de 0,5 g/l de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

407994

- 9 -



5. $.9H_2O$ en la solución de fosfatado. Normalmente, el contenido en hierro de un baño procede de los objetos de hierro y de acero tratados. Los hidratos de carbono se dispersan previamente y se disuelven antes de ser añadidos a la solución de fosfatado.
10. Se vierten dos litros de la solución de fosfatado en una cubeta de una capacidad de dos litros que se calienta por medio de una camisa calentadora eléctrica de dos litros de "Glas-Col". La camisa funciona sin regulador de temperatura y a su temperatura máxima. A medida que la solución se evapora, las superficies calientes de la cubeta simulan las superficies sobre las cuales se forma el tartrato o los depósitos de los procedimientos industriales.
15. Se agitan las soluciones con motores y paletas de agitación a pequeña velocidad fabricadas en enrejados de acero inoxidable de una dimensión 25,4 x 101 mm y que tienen aberturas de malla de 2,38 mm. Esto aumenta la velocidad de evaporación e impiden a las soluciones eliminarse de las cubetas por ebullición.
20. A medida que las soluciones se calientan, la materia a ensayar se añade a partir de soluciones previamente preparadas. Cuando las soluciones de fosfatado alcanzan la ebullición, se añade la mitad de la solución de hierro. Se deja evaporar las soluciones durante una hora, tras lo cual se añade de la otra mitad de la solución de hierro. Se prosigue el ensayo hasta que se haya evaporado una altura de solución de 12,7 cm y no queden mas que 5 cm en la cubeta. Se dejan refrigerar las soluciones sin agitación suplementaria y se evalúa la formación de tartrato en el interior de la cubeta.
30. Se ha puesto a punto un sistema de evaluación visual.



A la mayor cantidad de tartrato, tal como la formada por la solución sin agentes de modificación de tal tartrato, se da la nota "uno". A la menor cantidad de tartrato, formada por el sistema con "Biopolymer XB-23" como aditivo, se da la nota "cinco". Una nota de "uno" significa que las paredes internas de la cubeta, desde la superficie de la solución que queda tras el ensayo hasta 10 cm por encima aproximadamente, están recubiertas de un depósito de tartrato blanco análogo a un clinker sobre un espesor de 4,8 mm aproximadamente.

Los resultados de la utilización de diversas cantidades de "Biopolymer XB-23" en la solución de ensayo son los siguientes

	"Tergitol O8"	Poliethylenglicol de peso molecular de 400	"Biopolymer XB-23"	Estimación de la formación de tartrato
15.	0,034 g/l	0,07 g/l	0,45 g/l	5
	"	"	0,034	5
	"	"	0,017	5
	"	"	0,004	4
	"	"	0,002	3
20.	-	-	-	1

En consecuencia, la proporción de 0,002 g/l aproximadamente representa el límite inferior de concentración.

EJEMPLO 4

Seguendo el proceso de laboratorio del ejemplo 3, se ensayan diversos hidratos de carbono a una concentración de 0,034 g/l. Los resultados son los siguientes:

	<u>Hidratos de carbono</u>	<u>Estimación de la formación de tartrato</u>
25.	"Biopolymer XB-23"	4
	Dextrosa	3-4
30.	Xilosa	3

407994



	Sacarosa	2
	Acido algínico	4-5
	Pectina	3
	Agar-agar	3
5.	Carboximetilcelulosa (sal sódica) (CMC)	3
	Testigo	1

Para mostrar la mejora obtenida utilizando los surfactantes y para mostrar la inercia de los polietilen-glicoles (P.M. de 400) en el sistema de reducción de la formación de tartrato, se conduce el ensayo del ejemplo 5.

10.

EJEMPLO 5

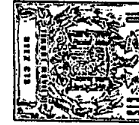
Siguiendo el proceso de laboratorio del ejemplo 3, se obtienen los resultados de ensayo siguientes:

		<u>Estimación de la formación de tartrato</u>
15.	A - "Tergitol 08" 0,034 g/l	5
	"Biopolymer XB-23" 0,034 g/l	
	B - "Alcanol ND" (alquil-diaril sulfonato de sódico) 0,014 g/l	4 ⁺
	"Biopolymer XB-23" 0,034 g/l	
20.	C - Polietilen-glicol	
	P.M. 400 0,07 g/l	4
	"Biopolymer XB-23" 0,034 g/l	
	D - "Biopolymer XB-23" 0,034 g/l	4

25. El polietilenglicol y otros adyuvantes de humectación miscibles con el agua se utilizan para dispersar los hidratos de carbono que forman geles.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son sug



ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 26 de octubre de 1971, bajo el número Ser. No. 192.481, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

5. PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE LA FORMACION DE DEPOSITOS

10. PROVOCADOS POR UNA COMPOSICION DE FOSFATO DE CINCO; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1º.- Procedimiento para la reducción de la formación de depósitos provocados por una composición de fosfato de cinc, en las instalaciones metálicas por las que circula, caracterizado porque comprende añadir a la composición de fosfato al cinc una cantidad de hidrato de carbono suficiente para reducir la formación de depósitos, en una cantidad comprendida entre 0,002 y 50 g por litro aproximadamente.

20. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidrato de carbono se elige de entre un monosacárido, un disacárido, un polisacárido, y un heteropolisacárido.

25. 3º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la composición se agrega además un surfactante aniónico en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 % en peso aproximadamente.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el surfactante es un alquil-sulfonato lineal.

30. 5º.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el heteropolisacárido es aniónico.

407994



- 13 -

6^a.- Procedimiento para la reducción de la formación de depósitos provocados por una composición de fosfato de cinc tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 26 OCT. 1972

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Ingeniero de Minas y Geología